

# **Petrologie der Ayopaya-Alkaligesteinsprovinz, Ostanden/Bolivien**

## **DISSERTATION**

zur Erlangung des Grades eines  
Doktors der Naturwissenschaften

vorgelegt von

**Dipl.-Geol. Frank Schultz**

aus Ottweiler/Saarland

genehmigt von der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der

Technischen Universität Clausthal

Tag der mündlichen Prüfung

11.Juni 2004

Vorsitzender der Promotionskommission : Prof. Dr. D. Mayer

Hauptberichterstatter: Prof. Dr. B. Lehmann

Berichterstatter: Prof. Dr. K. Mangel

Die vorliegende Arbeit wurde in der Abteilung Lagerstättenforschung des Instituts für Mineralogie und Mineralische Rohstoffe der TU Clausthal angefertigt

## **DANKSAGUNG**

Ich danke vor allem meinem Doktorvater Herrn Prof. Bernd Lehmann für die fachliche Betreuung und Unterstützung, sein Vertrauen und für die stets „offene Tür“. Herrn Prof. Mengel danke ich für die Übernahme des Korreferats und die kritische und engagierte Durchsicht der Arbeit.

Die vorliegende Arbeit entstand durch die Förderung der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) im Rahmen des Projektes LE 578/16-3 „Alkaligesteine und assoziierte Lagerstätten in der Ostkordillere von Bolivien“. Weitere Unterstützung erhielt das Projekt durch die Gesellschaft für Technische Zusammenarbeit (GTZ).

Die erste Geländekampagne erfolgte im Rahmen eines Hochschulvergabe-Projektes der Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe/Hannover (BGR). Mein Dank gilt hier vor allem Herrn Prof. Dr. Wellmer und Dr. Stribny.

Dr. Sohrab Tawackoli und Dr. Reinhard Rössling waren unsere Partner in Bolivien und gleichzeitig die Initiatoren des Projektes. Ohne ihr Engagement und ihre Fach- und Landeskenntnisse wäre die reibungslose Geländearbeit nicht möglich gewesen. Für ihre Gastfreundschaft und vor allem für ihre Geduld möchte ich mich speziell noch mal bei Sohrab und bei seiner Frau Carola bedanken.

Wichtige logistische und administrative Unterstützung für die Geländearbeit erhielten wir durch den geologischen Dienst von Bolivien SERGEOMIN, insbesondere Dr. Marcelo Claure Zapata.

Ohne die Kooperation und Gastfreundschaft von Enrique Zappa, dem Betreiber der Sodalithmine, und dem Personal von Diesse Ltda., vor allem Jaime Iriarte und Don Bixente, wäre die vorliegende Arbeit nicht zustande gekommen. Ihnen möchte ich hier noch einmal ganz ausdrücklich meinen Dank aussprechen.

Ein wichtiger Teil der geochemischen Daten entstand bei der BGR Hannover (Dr. Thomas Oberthür). Die ICP-MS-Analytik wurde von Dr. Peter Dulski (GFZ Potsdam) übernommen. Prof. Dr. Franz List (FU Berlin) unterstützte uns in einer frühen Phase des Projektes bei der Satellitenbild-Auswertung. Die meisten isotopengeochemischen Untersuchungen erfolgten durch Dr. Boris Belyatsky (St. Petersburg).

Ein spezielles Dankeschön geht an Dr. Friedrich Lucassen für seine Hilfe bei der Isotopen-Analytik und seinen fachlichen Rat.

Mein besonderer Dank geht auch an das Team der Abteilung Lagerstättenforschung mit Fred Türck (Labor und Computer), Ulf Hemmerling (Schliffe und Fotos), Helga Vollbrecht, Eike Gierth und vor allem an Jens Wittenbrink für Freundschaft, wissenschaftliche Diskussion und für seine unerschöpfliche Geduld beim Ertragen meiner Launen und Scherze. Klaus Herrmann danke ich für seine Hilfe und unerschütterliche Nachsicht bei der Arbeit an der Mikrosonde.

Einen nicht zu unterschätzenden Verdienst am Zustandekommen der vorliegenden Arbeit hat Kathrin Wackwitz, meine Freundin, Lektorin und Muse.

Für all die Aufmunterungen und den Zuspruch während des Schreibens möchte ich mich hiermit bei meinen „Schwiegereltern“ (Bernd und Barbara), meinen Geschwistern, meiner Lieblingsschwägerin Birgit sowie meinen Freunden, Kollegen und Mitbewohnern bedanken (Jens, Kerstin, Ines, Klaas, Andreas, Don Cabral, I Wayan, Peter, Uwe, Dirk, Raki, Sylvia, Falk,....und allen, die ich jetzt vergessen habe).

Abschließend möchte ich meinen Eltern für ihre Geduld und ihr Vertrauen danken.



## **KURZFASSUNG**

In der Ayopaya-Provinz, ca. 150 km SE von La Paz, tritt in den ansonsten monotonen überwiegend paläozoischen, siliziklastischen Sedimentgesteinsabfolgen der bolivianischen Ostanden eine Suite von exotischen, kretazischen riftgebundenen Alkaligesteinen auf. Diese umfasst mehrere nephelin-syenitische Intrusivkomplexe (Nephelin-Syenit, Foyait, Ijolith, Hornblende-Syenit), Karbonatite, Kimberlit, melilithitische bis nephelinitische Gänge und Brekziendiatreme sowie eine Vielzahl von ultramafischen bis mafischen, alkalinen Ganggesteinen (Basanit, Tephriphonolith, Phonolith, Lamprophyr). Die Gesteinsparagenese der Ayopaya-Provinz wurde vor allem in Hinblick auf Karbonatit-Petrogenese und Diamantexploration untersucht.

Am Cerro Sapo tritt ein 2 km<sup>2</sup> großer nephelin-syenitischer bis ijolithischer Intrusivstock auf, der unmittelbar mit einem kleineren calciokarbonatitischen Intrusivkörper assoziiert ist. Der Intrusivstock und das sedimentäre Nebengestein werden von einem spektakulären Sodalith-Ankerit-Baryt-Gang geschnitten. Der magnesiokarbonatitische Intrusivkörper von Chiaracke zeigt dagegen keine Assoziation zu magmatischen Silikatgesteinen. Die Magnesiokarbonatite sind durch eine hohe Gesamtanreicherung an SEE (1.3 Gew.%) sowie eine starke Abreicherung an schweren SEE bzw. ein sehr hohes  $La_n/Yb_n$ -Verhältnis (350-625) charakterisiert. Die Calciokarbonatite vom Cerro Sapo dagegen erreichen max. 0.4 Gew.% SEE und zeigen ein flacheres SEE-Verteilungsmuster ( $La_n/Yb_n$  max. 90), jedoch deutlich höhere Nb- und Zr-Gehalte. Die Gesteinsparagenese des Cerro Sapo („Cerro Sapo-Komplex“), insbesondere der Sodalith-Ankerit-Baryt-Gang mit seinen ungewöhnlichen Element-Anreicherungen (Na, Ba, Sr, Cl, Br), zeigt in ihrer Gesamtheit viele Ähnlichkeiten mit dem rezenten Natrokarbonatit-Vulkan Oldoinyo Lengai/Tansania und kann genetisch mit *liquid-immiscibility* und extremer Kristallisationsfraktionierung in Verbindung gebracht werden. Die Magnesiokarbonatite von Chiaracke kennzeichnen dagegen viele Merkmal (z.B.  $\epsilon_{Nd}$ , SEE-Muster), die auf eine Entstehung aus einer primären karbonatitischen Mantelschmelze schließen lassen.

Die Kimberlit-ähnlichen ultramafischen Diatreme des *Khoallaqui*-Sees, die das primäre Ziel der Diamantexploration waren, konnten an Hand ihrer petrographischen und geochemischen Zusammensetzung eindeutig als melilithitische bis nephelinitische Gesteine klassifiziert werden. Dagegen wurde bei Independencia ein stark karbonatisierter Kimberlitgang entdeckt, der durch charakteristisch hohe Gehalte an MgO (>20 Gew.%), Cr (>1300 ppm) und Ni (>700 ppm) sowie Abreicherungen an schweren SEE gekennzeichnet ist. Eine Untersuchung auf Mikrodiamanten lieferte hier ein negatives Ergebnis.

Positive  $\epsilon_{Nd}$ -Werte (1.2 bis 5.4) für alle untersuchten Ayopaya-Proben und zumeist niedrige  $^{87}Sr/^{86}Sr$ -Verhältnisse ( $< Bulk\ Earth$ ) sprechen für eine Magmenherkunft aus einem abgereicherten Mantel. Die Isotopenzusammensetzungen der primitivsten Magnesiokarbonatite mit sehr hohen  $\epsilon_{Nd}$ -Werten (bis +5.4) und niedrigen  $^{87}Sr/^{86}Sr$ -Verhältnissen (0.70347) spiegeln wahrscheinlich eine asthenosphärische HIMU-ähnliche Mantelquelle wider. Die  $\delta^{13}C$ -Werte der untersuchten Karbonatite (-4.7 bis -9.2) liegen, bei zumeist angereicherten  $\delta^{18}O$ -Werten, im Bereich von karbonatitischen Mantelschmelzen.

Der kretazische Magmatismus der Ayopaya-Provinz steht in Zusammenhang mit kontinentalem Rifting, das sich im Laufe des Mesozoikums von Peru aus entlang der Achse der heutigen Ostanden bis nach Nord-Argentinien entwickelte. Durch die Lage an einem konvergenten Plattenrand repräsentiert dieses mesozoische Grabensystem ein *failed rift*, das im Zuge der Andinen Orogenese (seit dem Oligozän) invertiert und weitgehend erodiert wurde.

## Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>EINFÜHRUNG .....</b>	<b>1</b>
1.1	PROJEKTGESCHICHTE .....	1
1.2	GEOGRAPHIE DER AYOPAYA-PROVINZ.....	2
1.3	ARCHÄOLOGISCHE BEDEUTUNG DER AYOPAYA-PROVINZ.....	4
<b>2</b>	<b>EINFÜHRUNG IN DIE GEOLOGIE DER AYOPAYA-PROVINZ.....</b>	<b>6</b>
2.1	GEOLOGISCH-GEOGRAPHISCHER RAHMEN.....	6
2.2	TEKTONOMAGMATISCHE ENTWICKLUNG DER ZENTRALEN ANDEN.....	8
2.2.1	<i>Proterozoisches Basement</i> .....	8
2.2.2	<i>Geotektonische Entwicklung im Mesozoikum</i> .....	11
2.2.2.1	Überblick .....	11
2.2.2.2	Plattentektonische Entwicklung im Südost-Pazifik .....	12
2.2.2.3	Kontinentales Rifting im Bereich der Zentralen Anden.....	13
2.2.2.3.1	Überblick .....	13
2.2.2.3.2	Spätpaläozoisch-mesozoische Riftsedimentation.....	14
2.2.2.3.3	Riftgebundener Magmatismus der Zentralen Anden.....	16
<b>3</b>	<b>PROBENAUFBEREITUNG UND GEOCHEMISCHE ANALYTIK .....</b>	<b>18</b>
<b>4</b>	<b>MAGMATISCHE GESTEINE DER AYOPAYA-PROVINZ .....</b>	<b>20</b>
4.1	EINFÜHRUNG .....	20
4.1.1	Geochemischer Überblick .....	22
4.1.2	Altersdatierung .....	23
4.1.3	Nomenklatur der Karbonatite .....	24
4.1.4	Nomenklatur der ultramafischen Ganggesteine.....	25
4.2	PETROLOGIE UND GEOCHEMIE DER MAGMATISCHEN GESTEINE DER AYOPAYA-ALKALIGESTEINS- PROVINZ .....	26
4.2.1	Cerro Sapo-Komplex .....	26
4.2.1.1	Nephelin-syenitischer Intrusivstock vom Cerro Sapo.....	29
4.2.1.1.1	Petrographie.....	29
4.2.1.1.2	Geochemie des silikatischen Intrusivstocks.....	32
4.2.1.2	Karbonatitischer Intrusivkörper .....	35
4.2.1.2.1	Petrographie des karbonatitischen Intrusivkörpers.....	35
4.2.1.2.2	Geochemie des karbonatitischen Intrusivkörpers.....	38
4.2.1.3	Sodalith-Ankerit-Baryt-Gang.....	41
4.2.1.3.1	Petrographie des Sodalith-Ankerit-Baryt-Ganges .....	43
4.2.1.3.2	Geochemie des Sodalith-Ankerit-Ganges .....	45
4.2.2	Cerro San Cristóbal-Komplex .....	48
4.2.3	Cerro Quenamari-Komplex.....	49
4.2.4	Karbonatit-Intrusion von Chiaracke.....	50
4.2.4.1	Petrographie der Karbonatite .....	51
4.2.4.2	Geochemie der Karbonatite .....	54
4.2.5	Ultramafische Brekzien an der Laguna Khoallaqui .....	57
4.2.5.1	Petrographie der Diatreme .....	59
4.2.5.1.1	Petrographie der Tephrite bis Tephriphonolithe.....	63
4.2.5.2	Geochemie der Brekziendiatreme .....	64
4.2.6	Kimberlitischer Gang von Independencia .....	69
4.2.6.1	Petrographie des Kimberlits.....	70
4.2.6.2	Geochemie des Kimberlits.....	71
<b>5</b>	<b>ISOTOPENGEOCHEMIE .....</b>	<b>75</b>
5.1	Rb/Sr- UND Sm/Nd-ISOTOPIE .....	75
5.1.1	Analytik .....	75
5.1.2	Ergebnisse .....	75
5.1.3	Interpretation .....	78
5.2	KOHLENSTOFF- UND SAUERSTOFFISOTOPIE DER KARBONATITE .....	81
5.2.1	Analytik .....	81
5.2.2	Auswertung und Interpretation.....	82

<b>5</b>	<b>ISOTOPENGEOCHEMIE .....</b>	<b>75</b>
5.1	Rb/Sr- UND Sm/Nd-ISOTOPIE .....	75
5.1.1	Analytik .....	75
5.1.2	Ergebnisse .....	75
5.1.3	Interpretation .....	78
5.2	KOHLENSTOFF- UND SAUERSTOFFISOTOPIE DER KARBONATITE .....	81
5.2.1	Analytik .....	81
5.2.2	Auswertung und Interpretation .....	82
<b>6</b>	<b>PETROGENETISCHER HINTERGRUND .....</b>	<b>85</b>
6.1	THEORETISCHE BZW. EXPERIMENTELLE GRUNDLAGE .....	85
6.2	MAGMENAUFTIEG UND METASOMATOSE.....	88
<b>7</b>	<b>KARBONATIT-PETROGENESE .....</b>	<b>91</b>
7.1	CHIARACKE ALS PRODUKT EINER PRIMÄREN KARBONATITISCHEN MANTEL-SCHMELZE .....	91
7.2	KARBONATIT-PETROGENESE DURCH LIQUIDMAGMATISCHE ENTMISCHUNG .....	95
7.2.1	Der Calciokarbonatit vom Cerro Sapo-Komplex als Ergebnis von liquid immiscibility aus einer karbonatreichen Silikatschmelze.....	96
7.2.2	Liquid immiscibility in den ultramafischen Brekziendiatremen? .....	100
7.3	DER SODALITH-ANKERIT-BARYT-GANG DES CERRO SAPO-KOMPLEXES ALS ERGEBNIS EXTREMER KRISTALLISATIONSFRAKTIONIERUNG.....	101
7.4	KRETAZISCHER NATROVULKANISMUS IM AYOPAYA-GEbiet? - ÄHNLICHKEITEN ZU OLDOINYO LENGAI/TANSANIA.....	103
<b>8</b>	<b>PETROGENETISCHES MODELL.....</b>	<b>106</b>
<b>9</b>	<b>SCHLUSSFOLGERUNGEN UND ERGEBNISSE.....</b>	<b>108</b>
	<b>LITERATURVERZEICHNIS.....</b>	<b>109</b>

## Anhang

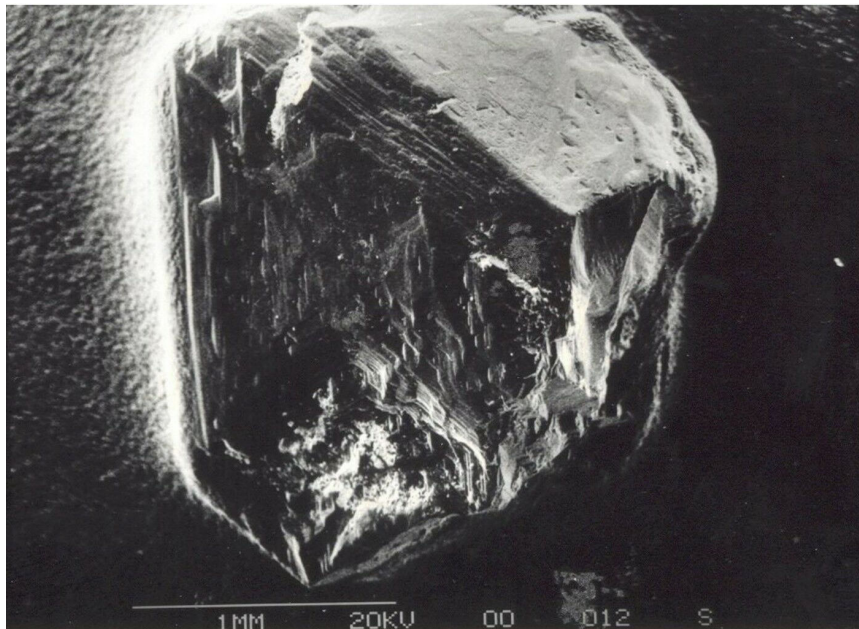
<b>ANHANG A .....</b>	<b>A-1</b>
PROBENLISTE .....	A-1
<b>ANHANG B .....</b>	<b>A-5</b>
GEOCHEMISCHE DATEN .....	A-5
Tab.4.2: Nephelin-syenitischer Intrusivkörper des Cerro Sapo-Komplexes.....	A-7
Tab.4.3: Karbonatitischer Intrusivkörper des Cerro Sapo-Komplexes.....	A-8
Tab.4.4: Sodalith-Ankerit-Baryt-Gang des Cerro Sapo-Komplexes .....	A-9
Tab.4.5: San Cristóbal-Komplex, Quenamari-Komplex .....	A-10
Tab.4.6: Karbonatit-Intrusion von Chiaracke.....	A-11
Tab.4.7: Ultramafische Brekzien der Laguna Khoallaqui, Kimberlitgang von Independencia.....	A-12
Tab.4.8: Mafisch-ultramafische Ganggesteine der Ayopaya-Provinz .....	A-13

# 1 Einführung

## 1.1 Projektgeschichte

Ende der 90er Jahre wurden im Gebiet des Ayopaya-Flusses in den bolivianischen Ostanden (NW von Cochabamba) alluviale Diamanten gefunden (Abb. 1.1). Das Vorkommen von alluvialen Diamanten in den Anden Boliviens ist bereits seit dem letzten Jahrhundert bekannt. Sowohl Ahlfeld & Muñoz-Reyes (1943) als auch Oppenheim (1943) berichteten von Diamantfunden im *Rio Tequeye* und *Rio Suapi*, nördlich von La Paz.

Das Auftreten von Diamanten ist insofern ungewöhnlich, da die Anden als junges Orogen nicht dem klassischen Modell eines diamantführenden geotektonischen Regimes in Form eines alten Kartons entsprechen. Nach der sogenannten „Clifford-Regel“ (Clifford, 1966) treten Diamanten nur in kratonalen Bereichen auf und sind an primäre magmatische Muttergesteine wie Kimberlite, Lamproite und Orangeite oder entsprechende sedimentäre Sekundärlagerstätten gebunden.



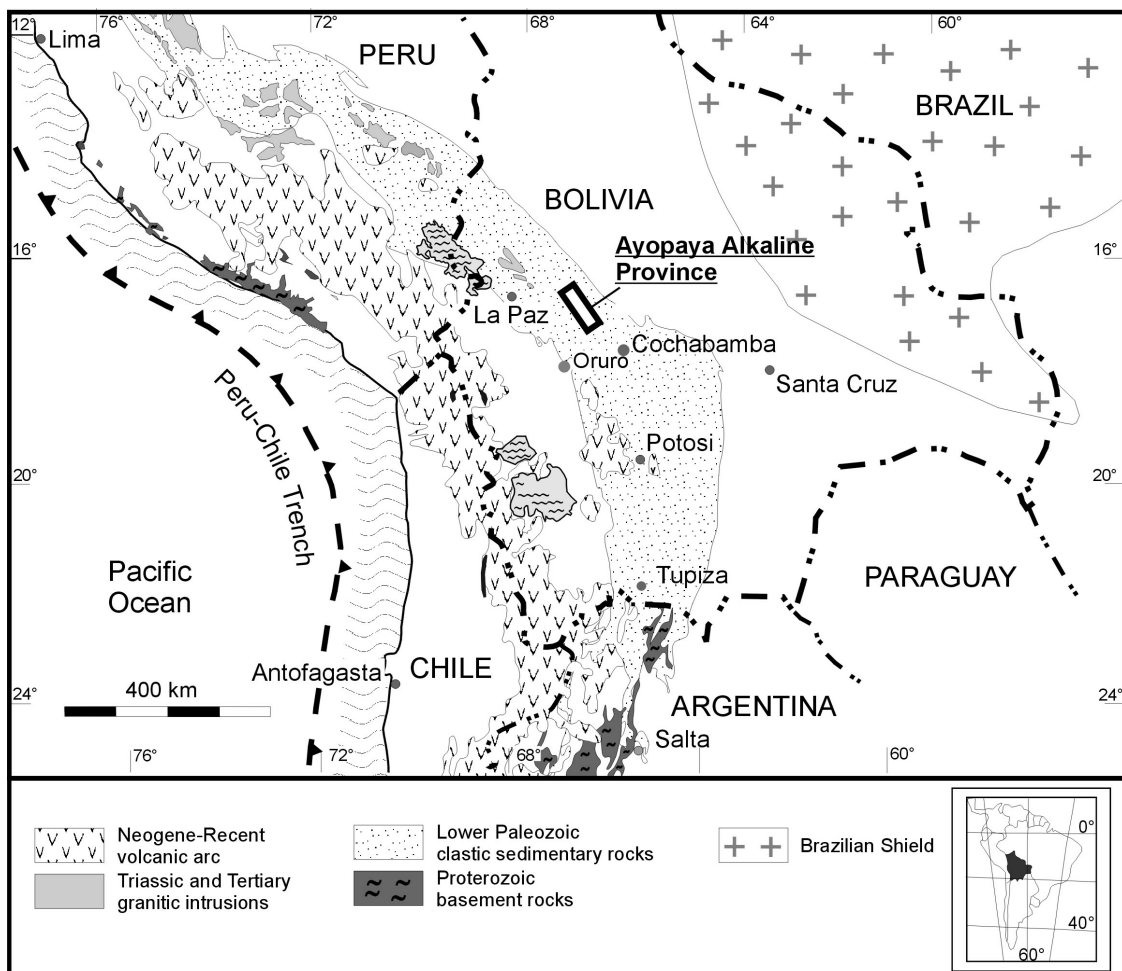
**Abb. 1.1:** Alluvialer Diamant aus dem Rio Ayopaya, gefunden 1998.

Im Gegensatz zu den bisherigen Diamant-Funden in den Anden, tritt in der Ayopaya-Provinz eine weitgehend unbekannte und wenig erforschte Alkaligesteinsprovinz mit potentiellen magmatischen Muttergesteinen auf. Diese wurde zwar Ende der 20er Jahre des letzten Jahrhunderts durch Friedrich Ahlfeld, dem „Vater der Geologie Boliviens“, geologisch untersucht (Ahlfeld & Wegener, 1931; Ahlfeld & Mosebach, 1935), geriet danach jedoch weitgehend in Vergessenheit. Einige der Gesteinsbeschreibungen Ahlfelds weisen große Ähnlichkeit zu kimberlitischen Gesteinen auf z.B.: *„Es sei ein Gestein vorweggenommen, dessen systematische Zuordnung durch die sehr fortgeschrittene Umwandlung und Veränderung unmöglich war, welches aber wegen seiner porphyrischen Struktur und Mineralführung merkwürdig ist. In einer dichten Grundmasse der verschiedensten sekundären Mineralien wie Serpentin; Epidot und Talk, sehr reichlich Erzen liegen grosse porphyrische Einsprenglinge von Biotit und Olivin.....“* (Ahlfeld & Mosebach, 1935:404).

Initiiert durch den Diamantfund wurde 1998 auf Grundlage der Arbeiten Ahlfelds sowie der Entdeckung Kimberlit-ähnlicher Brekzienkörper im Ayopaya (Avila-Salinas, 1989; Matos, 1990), eine Pilotstudie zur Erforschung der Alkaligesteine sowie des Diamantpotentials der Ayopaya Provinz gestartet. Diese wurde in Zusammenarbeit der TU Clausthal (Abteilung Lagerstättenforschung des Instituts für Mineralogie und Mineralische Rohstoffe) mit Mitarbeitern des Geologischen Dienstes von Bolivien (SERGEOMIN), Dr. Reinhard Rössling und Dr. Sohrab Tawackoli, im Rahmen eines BGR-Hochschulvergabeproyektes durchgeführt. Basierend auf den Ergebnissen der Pilotstudie (Lehmann & Schultz, 1999) wurde 1999 ein DFG-Projekt (LE 578/16-3: „Alkaligesteine und assoziierte Lagerstätten in der Ostkordillere von Bolivien“) bewilligt, in dessen Zusammenhang die vorliegende Doktorarbeit entstanden ist.

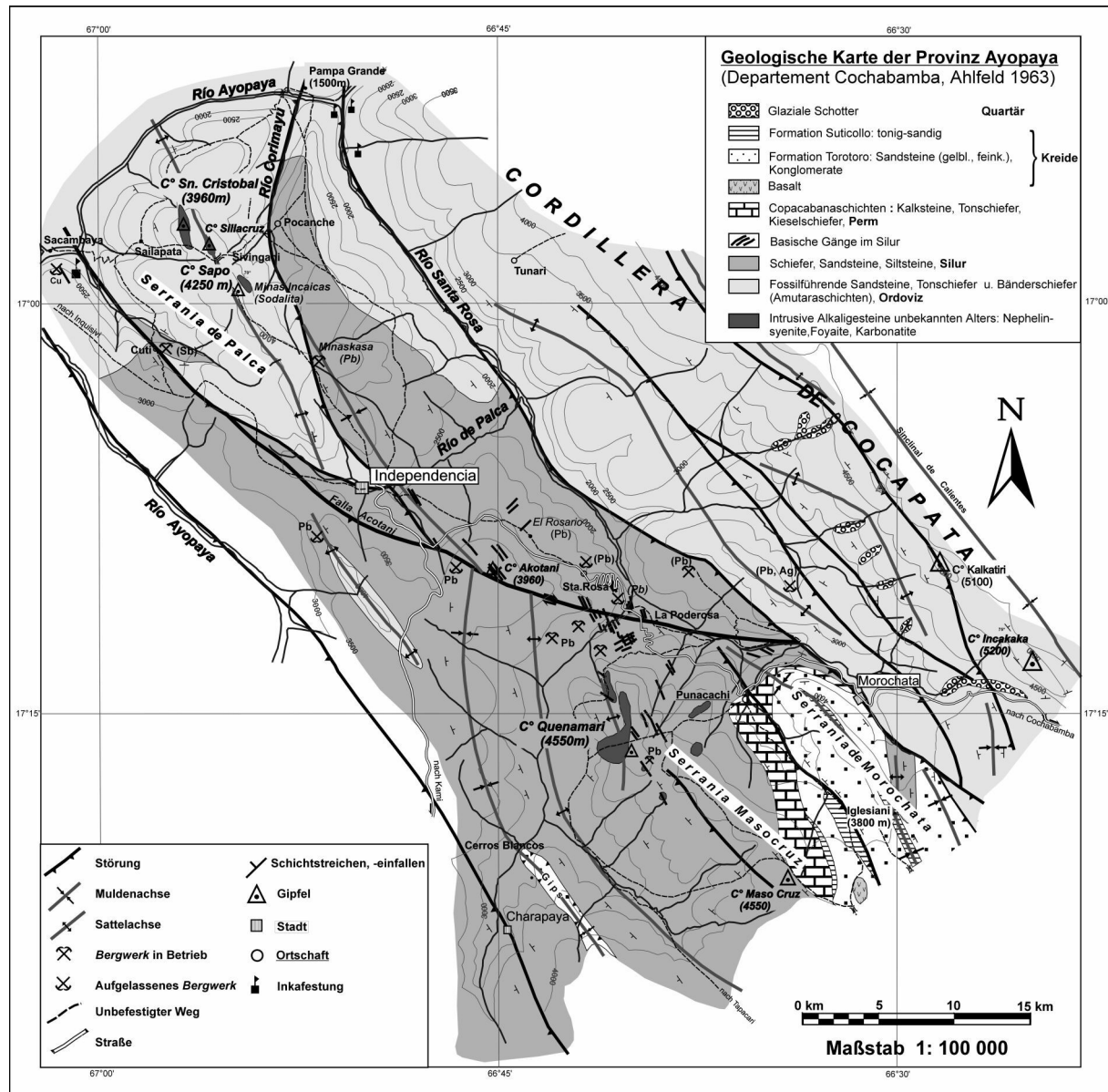
## 1.2 Geographie der Ayopaya-Provinz

Die Ayopaya Alkaligesteinsprovinz liegt in der bolivianischen **Ostkordillere** zwischen La Paz und Cochabamba zwischen  $16^{\circ}40' - 17^{\circ}20' \text{ S}$  und  $66^{\circ}15' - 17^{\circ}20' \text{ W}$  (Abb. 1.2).



**Abb. 1.2:** Geographische Übersichtskarte zur Lage der Ayopaya-Provinz.

Sie umfaßt ein ca. 20 x 50 km großes Gebiet zwischen den Flüssen *Rio Ayopaya* und *Rio Santa Rosa* (Abb. 1.3), die beide parallel zum Andenstreichen (NW-SE) verlaufen. Beide fließen über den *Rio Beni* dem Amazonas zu. Das Ayopaya-Gebiet ist durch NW-SE streichende Höhenzüge charakterisiert, die Höhen bis zu 4600 m NN erreichen (Abb. 1.3). Die Mündung des Santa Rosa-Flusses in den Ayopaya im Norden des Gebietes liegt bereits auf 1500 m NN.



**Abb. 1.3:** Geologische Karte der Ayopaya-Provinz von Friedrich Ahlfeld (1963).

Nördlich der Ortschaft Independencia erstreckt sich der Höhenzug der *Serranía de Palca* (Abb. 1.3). Zu ihm gehören die im folgenden Text häufig erwähnten Gipfel des *Cerro Sapo* mit einer Höhe von 4250 m NN (Abb. 1.3) und der *Cerro San Cristóbal* (4221 m NN) (Abb. 1.4). In streichender Verlängerung der *Serranía de Palca* schließt sich nördlich des *Rio Ayopaya* die *Serranía de Arcopongo* an, die bisher geologisch unerforscht ist. Nach Osten wird das Gebiet durch die *Cordillera de Cocapata* (Syn. Tunarikette) begrenzt. Diese erreicht Höhen über 5000 m NN und bildet den östlichen Rand der Ostanden (Abb. 1.3).





**Abb. 1.4:** Foto der *Serrania de Palca*. Blick auf die Ostflanke. In der linken Bildhälfte erkennt man den Abbaubereich der heutigen Sodalithmine.

Südlich von Independencia bildet der *Cerro Quenamari* mit 4600 m NN den höchsten Gipfel. Westlich von Morochata bilden auffallend rot gefärbte Sedimentabfolgen aus Konglomeraten und Sandsteinen eine große Synklinalstruktur (*Serrania de Morochata*). Durch die flache Lagerung und die relativ große Härte der Gesteine ist die Landschaft durch sehr enge Flusstäler mit steilen Felswänden und bis zu 50 m hohe Gesteins-„Türme“ und unzugängliche Plateaus geprägt.

Die Ayopaya-Provinz gehört politisch zum Departement Cochabamba. Die bedeutendste Ortschaft der Region ist Independencia mit ca. 2500 Einwohnern. Man erreicht sie aus Richtung Süden kommend über eine ca. 120 km lange Schotterpiste, die bei Pongo die Hauptverkehrsstraße zwischen Cochabamba und La Paz erreicht. Abgesehen von Independencia ist das Gebiet dünn besiedelt. Die Menschen leben in kleinen Dorfgemeinschaften (*Comunidades*), die im Zuge der großen Landreform im Jahre 1952 aus den ehemaligen Landgütern (*Haciendas*) hervorgegangen sind. In diesem Zusammenhang erfolgte auch die Umbenennung der ehemaligen Provinzhauptstadt Palca in Independencia (span. „Unabhängigkeit“). Die Bevölkerung ist überwiegend indianischer Abstammung (*Quechua*) und lebt von der Landwirtschaft. Teile des subtropischen Urwaldes, mit Pinien und Eukalyptus-Bäumen, sind nur noch nördlich des Cerro Sapo in einem bis auf 3500 m NN reichenden Gürtel erhalten (Abb. 1.4).

### 1.3 Archäologische Bedeutung der Ayopaya-Provinz

Archäologische Spuren indianischer Hochkulturen sind im ganzen Ayopaya-Gebiet zu finden. Als Beispiel hierfür sind Reste von Anbauterrassen, mehrere Grabtürme (*Chullpas*) sowie eine rätselhafte Sperrmauer über den Rio Molino (ca. 20 km NW von Independencia) zu nennen. Ahlfeld erwähnt auch eine bis heute unerforschte Festungsanlage in der Nähe der Mündung des Santa Rosa Flusses in den Ayopaya (Ahlfeld & Mosebach, 1935, bzw. Abb. 1.3).



Friedrich Ahlfeld entdeckte 1928 bei seiner ersten Reise in das Ayopaya-Gebiet das große Sodalithvorkommen vom Cerro Sapo, NW von Independencia. Er fand im Bereich der heutigen Sodalithmine neun alte Abbaustollen, die eine Länge von bis zu 90 m erreichen. Die jüngsten Stollen wurden im 18. Jahrhundert von Jesuiten angelegt, während andere wahrscheinlich aus prä-inkaischer Zeit stammen (Ahlfeld & Wegener, 1931; Hyršl & Petrov, 1998).

Schmuckstücke, gefertigt aus Sodalith vom Cerro Sapo, wurden als Grabbeilagen in zahlreichen bedeutenden Fundstätten indianischer Hochkulturen wie z.B. in Tiahuanaco entdeckt (Ahlfeld & Wegener, 1931). Sodalith-Schmuckketten (Abb. 1.5) sind ein wichtiger Bestandteil des Goldschatzes von Kuntur Wasi/Peru (800 v.Chr.), der als ältestes Goldartefakt Südamerikas gilt (Bökemeier, 1998).



**Abb. 1.5:** Sodalith-Kette aus dem Goldschatz von Kuntur Wasi (800 v.Chr.).

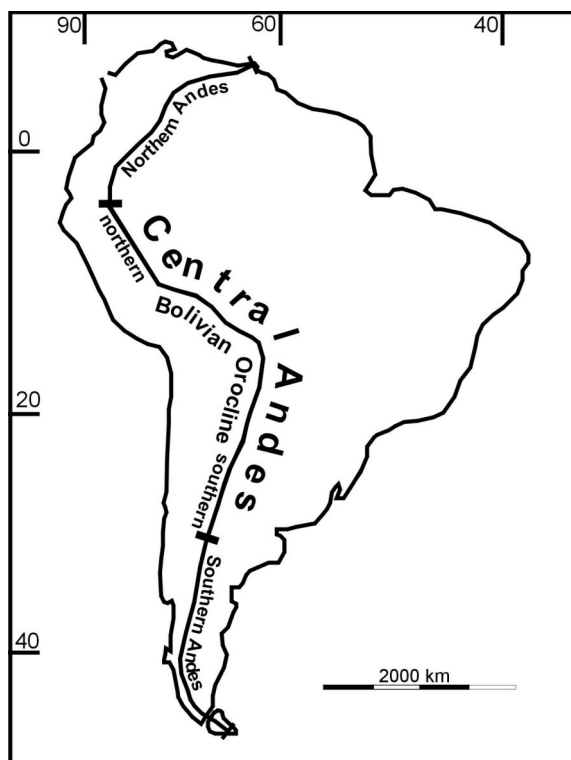
Die Quelle der Sodalithe von Kuntur Wasi galt bisher als unbekannt. Die Herkunft vom Cerro Sapo, als der einzigen nachweislich in prä-kolonialer Zeit abgebauten Sodalith-Lagerstätte der Anden, ist jedoch sehr wahrscheinlich. Dies würde für den Cerro Sapo eine Bergbautätigkeit belegen, die mit längeren Unterbrechungen bereits seit ca. 3000 Jahren andauert. Trotz des wissenschaftlichen Interesses, z.B. in Hinblick auf die Rekonstruktion alter Handelsrouten, wurde von peruanischer Seite kein Material zur Verfügung gestellt, um diesen Verdacht zu untersuchen.

## 2 Einführung in die Geologie der Ayopaya-Provinz

### 2.1 Geologisch-geographischer Rahmen

Die südamerikanischen Anden bilden eine 8000 km lange und bis zu 7000 m hohe Gebirgskette, die nur unweit südlich des Ayopaya Gebietes (18°S) mit fast 750 km ihre größte Breite erreicht (Jaillard et al., 2000). Die Anden gelten als Typus-Lokalität für ein „*non-collisional*“, subduktionsgebundenes Orogen an einem aktiven Kontinentalrand (z.B. Miller, 1992). Die Heraushebung der heutigen Anden begann erst vor ca. 27 Ma im späten Oligozän (Sempere et al., 1990), zeitgleich mit einem Anstieg der Konvergenzrate an der Subduktionszone (Padro-Casa & Molnar, 1987).

Auf Grund ihres unterschiedlichen geologischen Aufbaus werden die Anden in die Nördlichen, Zentralen und Südlichen Anden gegliedert (Gansser, 1973) (Abb. 2.1). Der

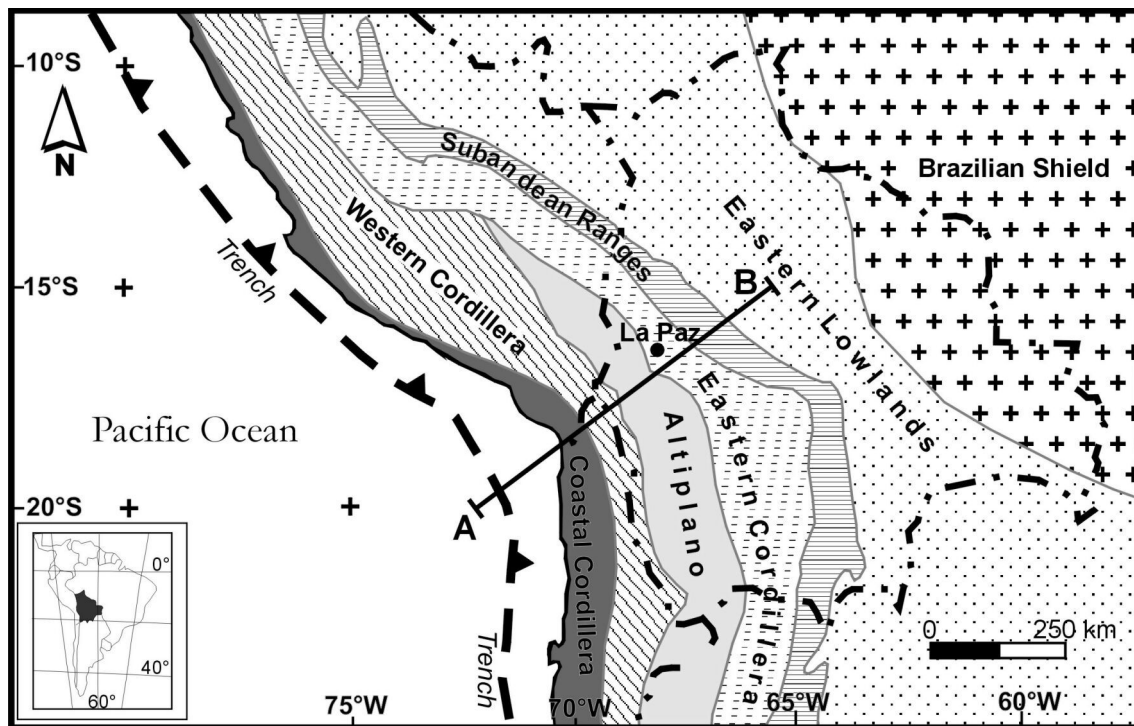


zentrale Teil der Zentralanden zwischen 14-27°S umfasst Bolivien, den südlichen Teil von Peru sowie den Norden von Argentinien. Er wird auch als „Bolivianische Orocline“ bezeichnet und ist durch einen sehr markanten Wechsel im Gebirgsstreichen von NW-SE nach NNE-SSW gekennzeichnet.

**Abb. 2.1:** Gliederung der Anden (geändert nach Sempere et al., 2002).

Die **Zentralen Anden** werden im Bereich von Bolivien in die vier morphologisch-geologischen Großeinheiten Westkordillere, Altiplano, Ostkordillere und Subandin unterteilt (Abb. 2.2). Detailliertere Karten gliedern zusätzlich eine Interandine Zone zwischen der Ostkordillere und dem Subandin aus.

Die **Westkordillere** im Bereich der Zentralen Anden wird überwiegend aus känozoischen Vulkaniten (Ignimbriten) aufgebaut (z.B. *Meseta de los Frailes*). Im Bereich der Westkordillere liegt der aktive magmatische Bogen der rezenten Subduktionszone. Beispiele hierfür sind die aktiven Stratovulkane Sajama, Parinacota und Pomarape an der bolivianisch-chilenischen Grenze, die der sogenannten *Central Volcanic Zone* (CVZ) zugerechnet werden.



**Abb. 2.2:** Geologische Übersichtskarte zur Gliederung der Anden zwischen 10°-25°S, geändert nach Jaillard et al. (2000).

Der **Altiplano** bildet eine Hochebene mit durchschnittlich 3900 m Höhe. Er repräsentiert ein intramontanes Becken, das von mehreren N-S verlaufenden Halbgräben aufgebaut wird (Rochat et al., 1999). Die Beckenfüllung besteht aus 4-10 km mächtigen, tertiären und quartären Sedimenten sowie vulkanoklastischen Ablagerungen (Okaya et al., 1997; Baby et al., 1997). Seine Ostgrenze bildet das San Vicente-Überschiebungssystem, an dem die Ostanden auf den Altiplano überschoben sind.

Die bolivianische **Ostkordillere** (Syn. **Ostanden**) besteht überwiegend aus klastischen, *low-grade*-metamorphen Sedimentabfolgen des Ordoviziums, die lokal von kretazischen bis tertiären *redbed*-Ablagerungen (z.T. mit marinen Einschaltungen) und Vulkanoklastika sowie von neogenen, intramontanen Beckenfüllungen überlagert werden (Kley et al., 1997; Jacobshagen et al., 2000). Im Liegenden grenzen die ordovizischen Abfolgen an einer Winkeldiskordanz an gefaltete und foliierte, kambrische bis präkambrische Phyllite und Quarzite (Kley et al., 1996). Der tektonische Bau der Ostanden wird vor allem durch neogene E- und W-vergente Überschiebungen geprägt, die bis ins Basement reichen (Kley et al., 1996). Während der Ostteil überwiegend E-vergente Überschiebungssysteme aufweist, ist der West- und Zentralteil eher durch flachere W-vergente Überschiebungen charakterisiert. Ein Teil der Überschiebungsbahnen kann auf invertierte Abschiebungen zurückgeführt werden, die mit dem Rifting in der Kreidezeit in Zusammenhang stehen (Salfity & Marquillas, 1994). Der andine *thrust-belt* der Ostkordillere überprägt einen älteren paläozoischen, wahrscheinlich eohercynischen Faltengürtel (Baby et al., 1997).

Die Ostanden erreichen Höhen bis zu 4500 m (Kley et al., 1996). Die Entwicklung des heutigen Reliefs der Ostanden begann vor ca. 10 Ma (Gubbels et al., 1993).

Die **Interandine Zone** bildet eine zum Teil nur wenige km breite Übergangszone zwischen Ostanden und Subandin. Sie besteht überwiegend aus silurischen bis triassischen Gesteinen und bildet einen schwach ostvergenten, *fold-and-thrust*-Gürtel, der eine durchschnittliche Höhe von 1500 m erreicht (Okaya et al., 1997; Kley et al., 1996). Nach Kley et al. (1996) liegen die *detachment*-Flächen der Überschiebungsbahnen in ca. 5 km Tiefe.

Die **Subandinen Ketten** bilden einen klassischen *fold-and-thrust*-Gürtel aus karbonischen bis pliozänen Sedimenten (Okaya et al., 1997). In größeren Synklinalen erreichen die neogenen Ablagerungen eine Mächtigkeit von bis zu 6000 m (Baby et al., 1995). Das basale *detachment* der großen Überschiebungsbahnen liegt in etwa 10 km Tiefe in silurischen Tonschiefern. Die Topographie zeigt das typische Erscheinungsbild eines *valley-and-rift-type*-Gebirges mit Höhen zwischen 500-2000 m (Kley et al., 1996). Den Übergang vom Subandin in die Tiefebene des Chaco bildet im Süden Boliviens die Mandeyapecua-Überschiebung, die die aktuelle Deformationsfront der Anden repräsentiert (Ahlfeld & Schneider-Scherbina, 1964; Baby et al., 1997).

## 2.2 Tektonomagmatische Entwicklung der Zentralen Anden

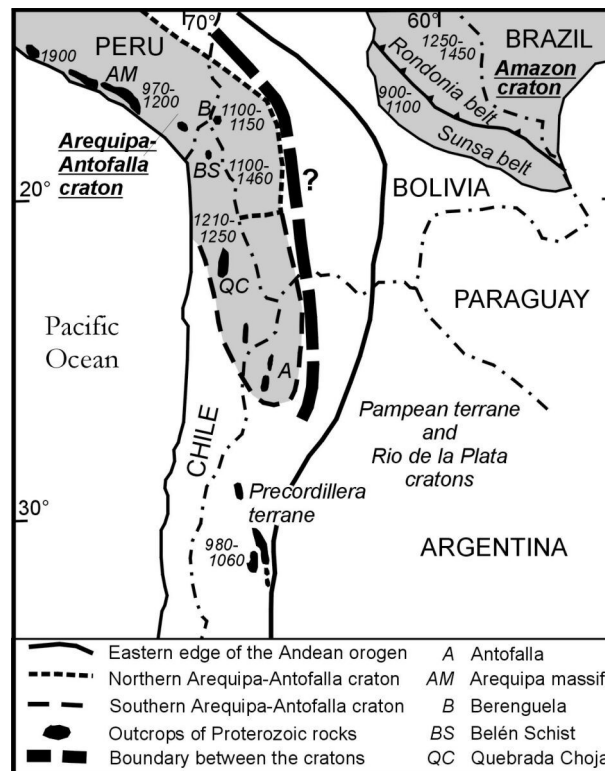
### 2.2.1 Proterozoisches Basement

Das Basement der heutigen Zentralen Anden Boliviens wird von zwei proterozoischen Blöcken gebildet (Jaillard et al., 2000). Es handelt sich dabei um den **Arequipa-Antofalla-Kraton** (Syn. Arequipa-Terran) sowie den **Amazonas-Kraton** (Syn. Brasilianischer Schild) (Abb. 2.3). Die jeweilige Konstellation dieser beiden Blöcke hatte einen entscheidenden Einfluss auf die geologische Entwicklung der Zentralen Anden.

Der **Arequipa-Antofalla-Kraton** besteht aus dem nördlich gelegenen mesoproterozoischen Arequipa-Block und dem südlichen neoproterozoischen bis paläozoischen Pampia-Block, die seit dem mittleren Proterozoikum ein zusammenhängendes Terran bilden (Ramos, 1988; Tosdal, 1996). Der Arequipa-Block ist vor allem im Arequipa-Massiv („AM“ in Abb. 2.3) im Süden Perus aufgeschlossen, in dem granulitfazielle Gesteine eine mesoproterozoische Metamorphose mit 1.2-1.0 Milliarden Jahren (Ga) im Bereich der Grenville-Orogenese belegen (Wasteneys et al., 1995). Er kann bis an die Westgrenze Boliviens (Wörner et al., 2000) bzw. bis in den Bereich des Altiplano (Lehmann, 1978; Wörner et al., 2000) nachgewiesen werden.

Metamorphe Gesteinsvorkommen im Norden Chiles, z.B. bei Belen (550-500 Ma, Wörner et al., 2000), zeigen bereits deutlich geringere Metamorphose-Alter und werden zusammen mit Basement Aufschlüssen in der argentinischen Puna (bei Antofalla, „A“ in Abb. 2.3) dem südlichen Teil des Arequipa-Antofalla-Kratons zugerechnet.

Der **Amazonas-Kraton** ist in Ost-Bolivien an der Grenze zu Brasilien aufgeschlossen. Er wird in sechs geochronologische Provinzen unterteilt (Tassinari & Macambira, 1999). Der bolivianische Teil des Schildes, der auch als Kraton von Guaporé bezeichnet wird, umfasst die mesoproterozoische Rondonia-San Ignacio-Provinz (1.5-1.3 Ga) und die Sunsás-Provinz (1.25-1.0 Ga) (Abb. 2.3).

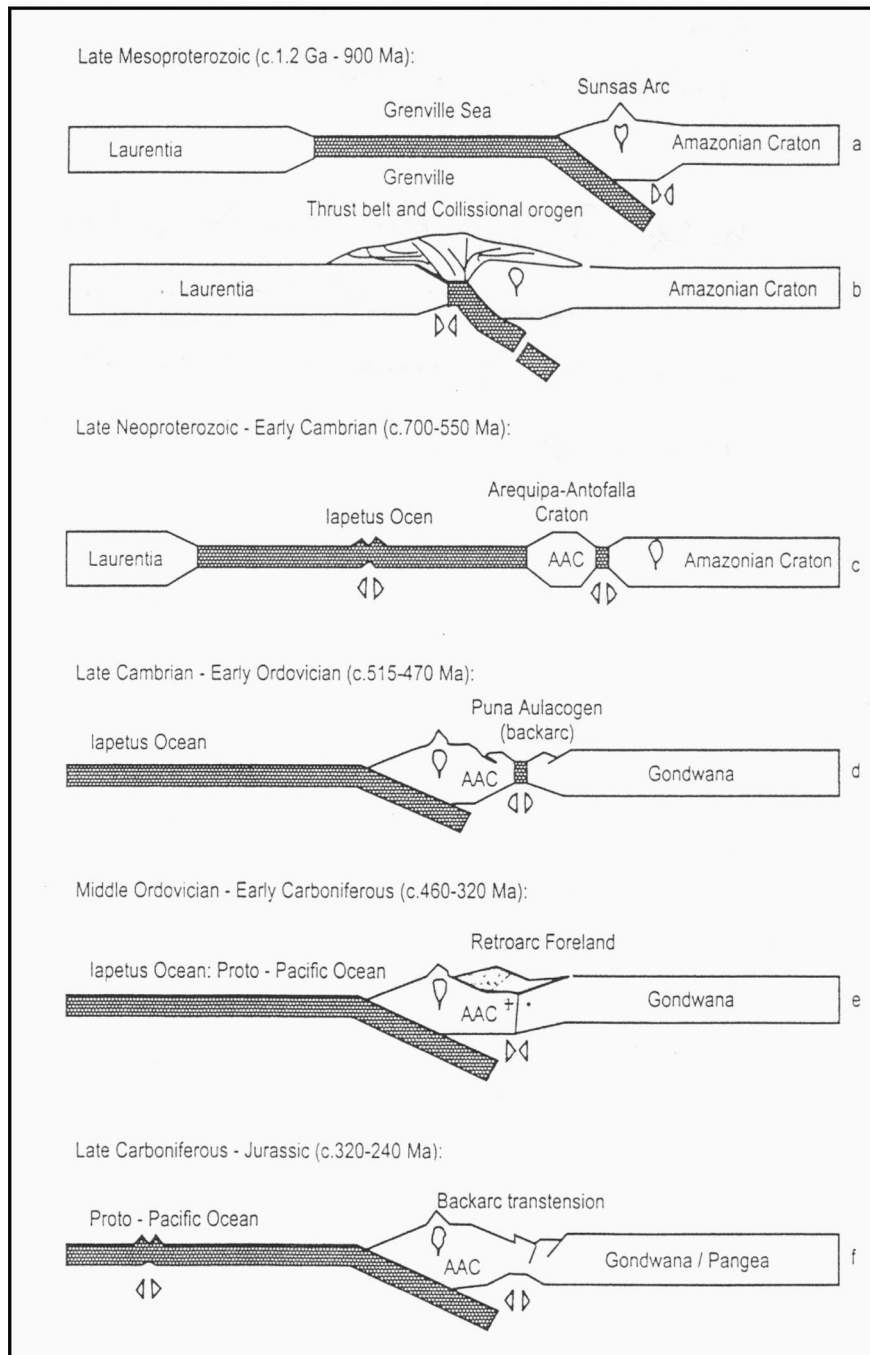


**Abb. 2.3:** Verteilung der proterozoischen Basementblöcke im Bereich der Zentralen Anden (nach Tosdal, 1996). Die Zahlen repräsentieren das jeweilige  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ -Alter in Millionen Jahren (Ma). Der Amazonas-Kraton taucht in westlicher Richtung unter dem bolivianischen Tiefland ab und reicht bis unter den Altiplano.

Die Metamorphosealter liegen bei 1.3 bis 1.0 Ga und somit ebenfalls im Zeitraum der Grenville Orogenese (Litherland et al., 1986; Sadowski & Bettencourt, 1996). Der *Sunsás Belt* wird überwiegend aus metamorphen, vulkano-sedimentären Abfolgen mit eingeschalteten Plutonen aufgebaut, die als ehemaliger magmatischer Bogen am Rand des Amazonas-Kratons interpretiert werden (Sadowski & Bettencourt, 1996; Jaillard et al., 2000) (Abb. 2.4). Der Amazonas-Kraton setzt sich nach Westen unter der Beni-Tiefebene fort und reicht bis an den Altiplano (Beck & Zandt, 2002).

Der Arequipa-Antofalla-Kraton und der Amazonas-Kraton bilden wahrscheinlich verschiedene Krustenblöcke, die durch eine „Paläosutur“ getrennt sind (z.B. Jaillard et al., 2000; Bahlburg, 2000) (Abb. 2.3; 2.4). Die Entstehung dieser Konstellation wird auf die mesoproterozoische Kollision (1.2 Ga-900 Ma) von Laurentia und Amazonia im Zuge der Grenville Orogenese zurückgeführt (Wasteneys et al., 1995; Sadowski & Bettencourt, 1996; Tosdal, 1996; Dalziel 1997) (Abb. 2.4). Der Arequipa-Antofalla-Kraton wird dabei entweder als Fragment des Amazonas-Kratons (Tosdal, 1996) oder als „Span“ von Laurentia interpretiert, der als exotisches Terran an die Westküste Gondwanas akkretioniert wurde (Dalziel, 1994; Wasteneys et al., 1995).

Die Paläosutur zwischen Arequipa-Antofalla Kraton und dem Amazonas-Kraton bildet eine krustale Schwächezone, die seit dem Paläozoikum immer wieder reaktiviert wurde (Ramos, 1988; Mpodozis & Kay, 1992; Dorbath, 1993; Forsythe et al., 1993).



**Abb. 2.4:** Vereinfachte Profile zur Darstellung der prä-andinen geodynamischen Entwicklung (Jaillard et al., 2000).

Bereits im frühen Paläozoikum war der Arequipa-Antofalla-Kraton im Nordosten durch ein marines Becken vom Amazonas Kraton getrennt (Coira et al., 1982; Ramos et al., 1988). Auch für die mesozoische Riftentwicklung im Bereich der Zentralen Anden wird ein direkter genetischer Zusammenhang mit der Paläosutur vermutet (Sempere et al., 1999; Jaillard et al., 2000).

## 2.2.2 Geotektonische Entwicklung im Mesozoikum

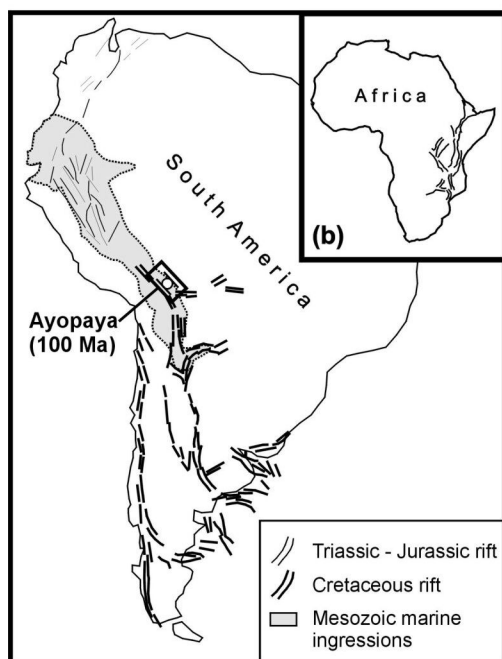
### 2.2.2.1 Überblick

Seit dem Auseinanderbrechen von Rhodinia im späten Neoproterozoikum befand sich die Region der heutigen Zentralen Anden stets in einer kontinentalen Randlage und war in keine kontinentalen Kollisionseignisse verwickelt (Cordani et al., 2000). Die geologische Entwicklung wird dadurch vor allem durch Prozesse bestimmt, die in Zusammenhang mit der Subduktion ozeanischer Platten unter den Westrand Gondwanas bzw. Südamerikas stehen.

Die strukturelle Entwicklung der **Ostkordillere** der heutigen Zentralen Anden ist durch zwei bedeutende orogene Prozesse geprägt. Die **Eohercynische Orogenese** im späten Paläozoikum (Grenze Devon/Karbon) sowie die **Andine Orogenese**, die seit dem Oligozän zur Entstehung der heutigen Zentralen Anden geführt hat.

Das Mesozoikum, als Zeitraum zwischen den o.g. Orogenesen, wurde vor allem durch das Auseinanderbrechen des seit dem Proterozoikum existierenden Großkontinents Gondwana beeinflusst. Durch die Öffnung des Atlantiks ab der Trias und das rasche Auseinanderdriften der dadurch neu entstandenen Kontinente Südamerika und Afrika, bildete sich am Westrand Südamerikas eine Subduktionszone mit zum Teil sehr hohen Konvergenzraten (bis zu 15 cm/a) (Jaillard & Soler, 1996). Im Verlauf der Kreide (80-100 Ma) kam es dabei im südost-pazifischen Raum zu einer umfassenden Reorganisation der Plattenkonfiguration (Kap. 2.2.2.2), die einen starken Einfluss auf die Subduktion (z.B. Konvergenzrichtung) sowie auf das tektonische Regime am Kontinentalrand hatte.

Auf dem Kontinent kam es bereits ab dem Perm zur Entstehung eines kontinentweiten Riftsystems (Abb. 2.5), das keinen direkten genetischen Bezug zur Subduktionszone hatte (Jaillard et al., 2000; Sempere, 1995) und große Ähnlichkeit zu den zeitgleich entstehenden Ostafrikanischen Gräben (Abb. 2.5b) aufweist (Sempere et al., 2002; Schultz et al., 2003).

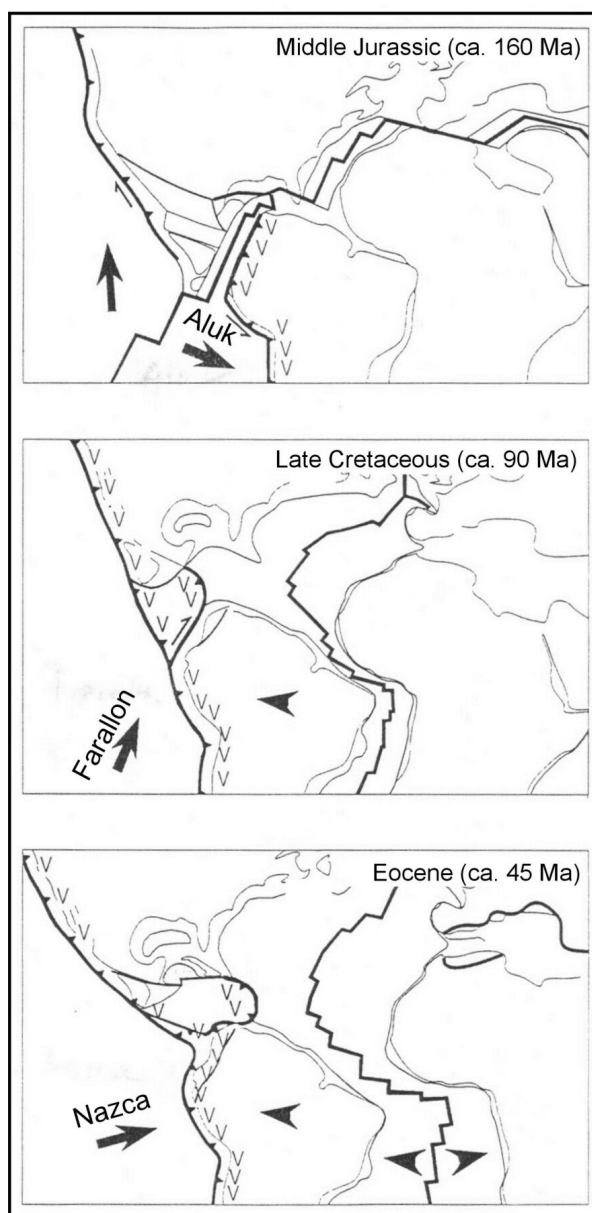


Im Bereich der Zentralen Anden entstand ab dem oberen Perm ein schmales kontinentales Graben-Becken in dem es zur Ablagerung von klassischen *red beds* (Kap. 2.2.2.3.2) sowie zu riftgebundenem Magmatismus (Kap. 2.2.2.3.3), u.a. in der Ayopaya Provinz kam. Die Grabenentwicklung endete im Oligozän mit Einsetzen der Andinen Orogenese (Sempere et al., 1990).

**Abb. 2.5:** Verteilung der mesozoischen Rifts in Südamerika im Vergleich zu den zeitgleich entstandenen Ostafrikanischen Gräben (Abb. 2.6b) (geändert nach Schultz et al., 2003)

### 2.2.2.2 Plattentektonische Entwicklung im Südost-Pazifik

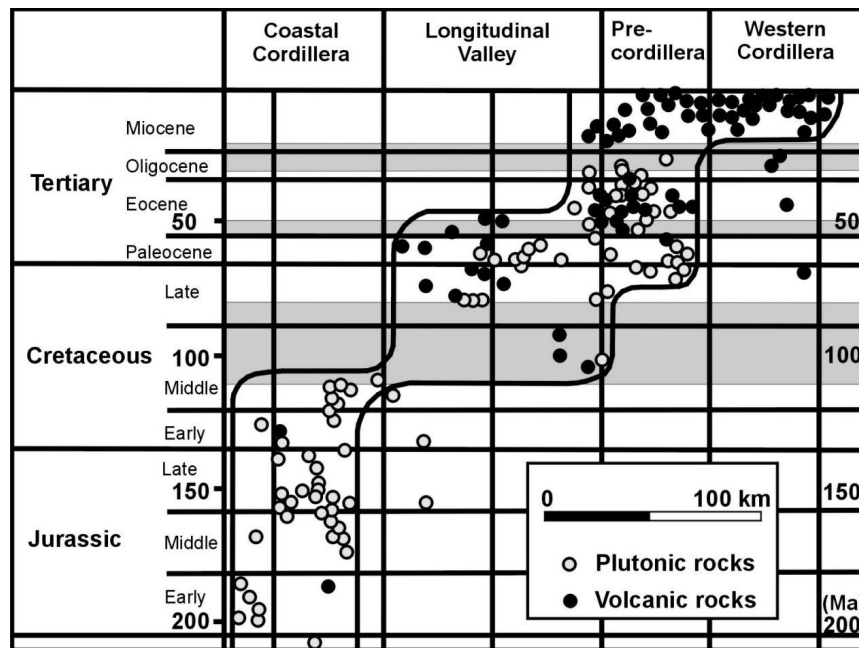
Bei der Subduktion am südamerikanischen Kontinentalrand können seit der eohercynischen Orogenese drei Phasen unterschieden werden. Bis in den Zeitraum der Unteren Kreide wurde die ozeanische **Aluk- oder Phönix-Platte** unter den Westrand Südamerikas subduziert (Abb. 2.6). Die Subduktion erfolgte in spitzem Winkel zum Kontinentalrand in Richtung SE, mit einem relativ steilen Abtauchwinkel (ca.  $45^\circ$ ) und einer niedrigen Konvergenzrate (Jaillard et al., 1990; Scheuber, 1994). Im Bereich der heutigen Küsten-kordillere Chiles entstand dabei ein magmatischer Inselbogen vom Mariana-Typ (Scheuber, 1994; Reutter et al., 1994). Durch die sehr spitzwinklige Subduktion kam es auf dem Kontinent zur Entstehung eines *trench-parallelen strike-slip*-Störungssystems, in das im Jura bis zur unteren Kreide die großen Küstenbatholithe von Peru und Chile intrudierten (Naranjo et al., 1984).



Von ca. 100-80 Ma kam es zu einer bedeutenden Reorganisation des Plattengefüges am Westrand Südamerikas (Jaillard et al., 1990; Scheuber et al., 2000). Dieser Zeitraum ist durch den Übergang von der Subduktion der Aluk-Platte zur **Farallon-Platte** geprägt (Abb. 2.6). Gleichzeitig kam es zur einer grundlegenden Änderung der Subduktionsrichtung der ozeanischen Platte von SE nach NE-ENE. Die Übergangsphase ist durch eine niedrige Konvergenzrate (Giese et al., 1999) und durch eine Pause in der magmatischen Aktivität an der Subduktionszone gekennzeichnet (Abb. 2.7). Die Reorganisation der Platten spiegelt sich in einem Wechsel des tektonischen Regimes am Kontinentalrand wider. Die sinistrale Transtension (Jura bis Untere Kreide) geht in eine dextrale Transpression über (Scheuber et al., 2000). Seit 35 Ma wird die **Nazca Platte** unter den südamerikanischen Kontinent subduziert (Abb. 2.6).

**Abb. 2.6:** Plattentektonische Entwicklung am Westrand Südamerikas (Nach Jaillard et al., 2000).





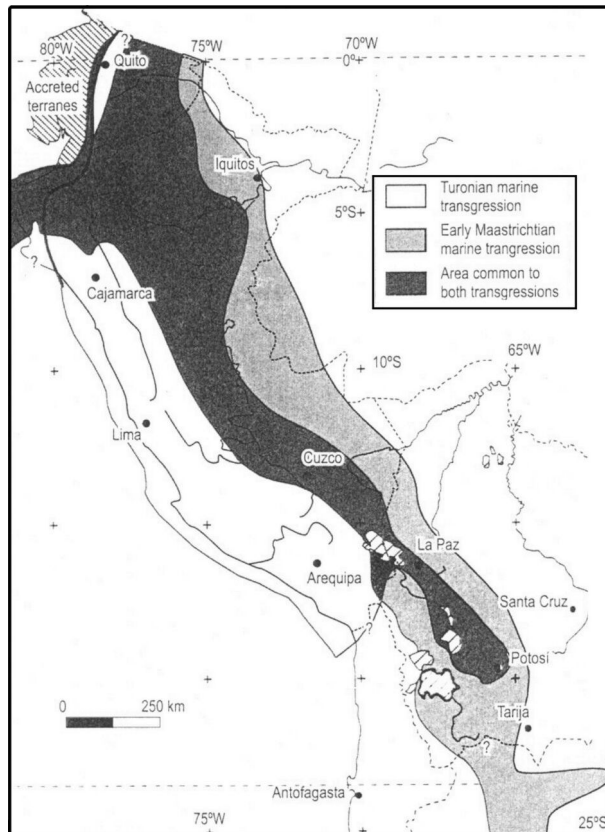
**Abb. 2.7:** Aktivität und Position des magmatischen Bogens in Nord-Chile von Jura bis Tertiär (nach Hammerschmidt et al., 1992). Der Zeitraum zwischen 110-80 Ma ist durch eine Pause in der magmatischen Aktivität gekennzeichnet. Im Verlauf der Kreide und des Tertiärs kommt es zu einer allmählichen Ostverlagerung des magmatischen Bogens.

### 2.2.2.3 Kontinentales Rifting im Bereich der Zentralen Anden

#### 2.2.2.3.1 Überblick

Im Oberen Perm setzte am Westrand Gondwanas im Bereich der heutigen Ostkordillere eine Riftentwicklung ein, die in Peru begann und sich im Laufe von Jura und Kreide nach Bolivien bzw. Nord-Argentinien fortpflanzte (Viramonte et al., 1998; Sempere, 1995; Jaillard et al., 2000). Das Riftsystem entwickelte sich innerhalb der paläozoischen, überwiegend ordovizischen Abfolgen, die heute die Ostkordillere der Anden aufbauen. Diese bestehen aus marinen siliziklastischen, z.T. turbiditischen Abfolgen von Tonschiefern und Sandsteinen, die durch die eohercynische Orogenese (Grenze Devon/Karbon) bereits eine erste Deformation erfahren hatten (Mégard et al., 1971; Bard et al., 1974; Dalmayrac et al., 1980).

Durch das *Rifting* entstand ein schmales, NW-SE streichendes Becken (Abb. 2.8), in dem es zur Ablagerung klassischer kontinentaler Riftsedimente (*red beds*) wie zum Beispiel der kretazischen **Puca-Gruppe** in Bolivien kam (Sempere et al., 1995). In den großen Ablagerungszentren, den Becken von Potosí in Südbolivien und Salta in Nord-Argentinien, die durch schmale Gräben miteinander verbunden waren, erreichte die Riftsedimentation ihren Höhepunkt in der Unterkreide (Salfity & Marquillas, 1993; Sempere, 1995; Jacobshagen, 2000). Im Zuge der Riftbildung kam es immer wieder zu marinen Ingressionen, die von Peru kommend z.T. bis nach Nord-Argentinien reichten (Abb. 2.8) (Viramonte et al., 1999; Jaillard et al., 2000).



Durch die Inversion und Erosion der mesozoischen Gräben im Laufe der Andinen Orogenese sind Ablagerungen der Rift-sedimentation oft nur noch in kleinen, lokal begrenzten Becken wie der Synklinale von Morochata im Ayopaya Gebiet erhalten (Abb. 1.3). Die ersten Anzeichen einer magmatischen Riftentwicklung sind alkaline Vulkanite der permo-triassischen Mitu-Gruppe (Kontak et al., 1985; Rosas et al., 1997) sowie z.T. alkaline Intrusivkörper (Kontak et al., 1990; Atherton & Petford, 1991) in Peru und Bolivien (siehe Kap. 2.2.2.3.3).

**Abb. 2.8:** Ausbreitung der Transgressionen im Turon (Mira Flores Formation) und im Maastricht (El Molino Formation) (nach Jaillard et al., 2000).

Im Laufe der Trias und des Jura verlagerte sich der Magmatismus nach Bolivien (McBride, 1983; Heinrich et al., 1988) und erreichte zu Beginn der Kreide den nordargentinischen Raum (Viramonte et al., 1999). In Südbolivien kommt es im Jura zur Entstehung mächtiger tholeiitischer Flutbasalte (Sempere et al., 2002).

### 2.2.2.3.2 Spätpaläozoisch-mesozoische Riftsedimentation

An der Basis der Riftablagerungen findet sich meist die permische **Copacabana-Formation**, die noch der prä-Rift-Phase zugerechnet wird (Sempere et al., 2002) und überwiegend aus flachmarinen, fossilführenden Kalksteinen besteht. Die Copacabana-Formation ist im Bereich der Ostkordillere weitgehend erodiert und oft nur innerhalb der Grabenachsen erhalten. Sie tritt auch im Ayopaya-Gebiet an der Basis der Synklinale von Morochata auf (Abb. 1.3).

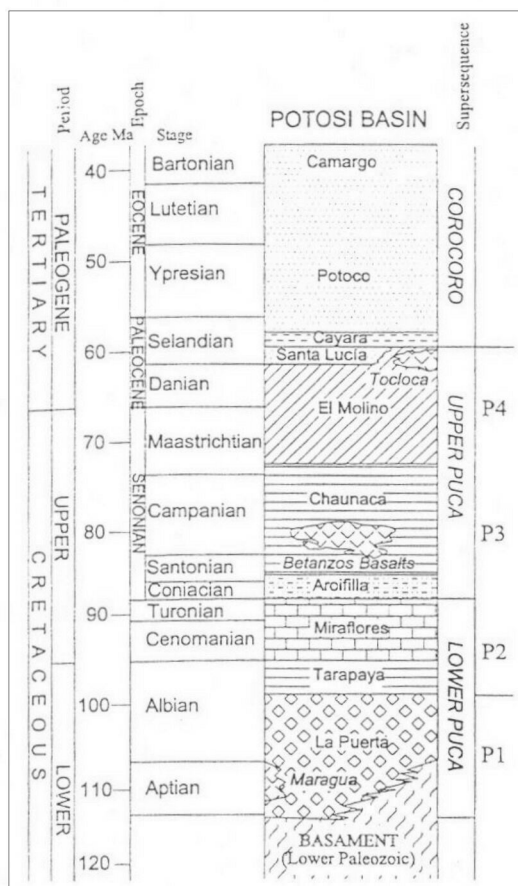
Die Riftsedimentation beginnt in Zentral-Peru und Nord-Bolivien mit der Ablagerung der permo-triassischen, klastisch-vulkanischen **Mitu-Gruppe** (Mégard, 1978; Kontak et al., 1985; Sempere et al., 1999) (Abb. 2.10). Sie besteht aus einer mehr als 2000 m mächtigen Abfolge von alluvialen roten Sandsteinen und Konglomeraten, Karbonatgesteinen, Evaporiten (*red beds*) mit Einschaltungen alkaliner Vulkanite (z.B. Tholeiite und Alkali-Basalte). Weiter nördlich spiegelt die karbonat-dominierte **Pucará-Gruppe** (späte Trias bis Unterer Jura) ein transgressives Ereignis in das Riftbecken wider (Rosas et al., 1997) (Abb. 2.10). Auch in diese Formation sind Basalte mit *within-plate*-Signaturen eingeschaltet (Rosas et al., 1997).

In Süd-Bolivien markiert die permo-triassische **Vitiacua-Formation** den Beginn der syn-Rift-Sedimentation. Es handelt sich dabei um dunkle Tonschiefer, Karbonatgesteine, dunkelrote Ton- und Sandsteine, die nach Sempere et al. (2002) auch in der Synklinale von Morochata im Ayopaya Gebiet anstehen. Im Hangenden folgen die **Ipaguazú Formation** (Rote Tonsteinen mit Gipseinschaltungen) und die **Tiquina Formation** (Rote Sandsteine, Tonsteine und konglomeratische Sandsteine), die zusammen als bolivianisches Äquivalent der Mitu Gruppe (s.o.) interpretiert werden (Sempere et al., 1998).

Im Oberen Jura stoppt die Riftentwicklung im Bereich der Ostkordillere, und es kommt zu lokalen Inversionen. Als Ursache für die lokalen Inversionen vermuten Jaillard & Soler (1996) kompressive Tektonik durch die hohe Konvergenz bei der Westdrift Südamerikas.

In Bolivien kam es ab dem Oberen Jura erneut zum Rifting (Sempere, 1995). Die Sedimentfüllung des oberjurassischen bis unter-tertiären Rifts wird in Bolivien zur **Puca-Gruppe** zusammengefaßt (Abb. 2.9). Der Name Puca bedeutet in der Sprache der Aymara Indianer „rot“ und bezieht sich auf die markante Färbung der Gesteine. Bei der Puca-Gruppe handelt es sich um klassische *red bed*-Ablagerungen mit Einschaltungen von alkalinen Magmatiten und karbonatischen marinen Ingressionen (Abb. 2.8). Die Puca-Gruppe besteht überwiegend aus alluvialen und fluviatilen Sandsteinen, Konglomeraten, Tonsteinen sowie klassischer *playa*-Sedimentation in Form von Tonsteinen, Siltsteinen und Evaporiten. Die Puca Gruppe wird im Potosí-Becken in vier Megasequenzen bzw. Untergruppen (P1 bis P4) unterteilt (Abb. 2.9). Dabei werden P1 und P2 als Untere Pucagruppe (Oberes Jura bis Turon)

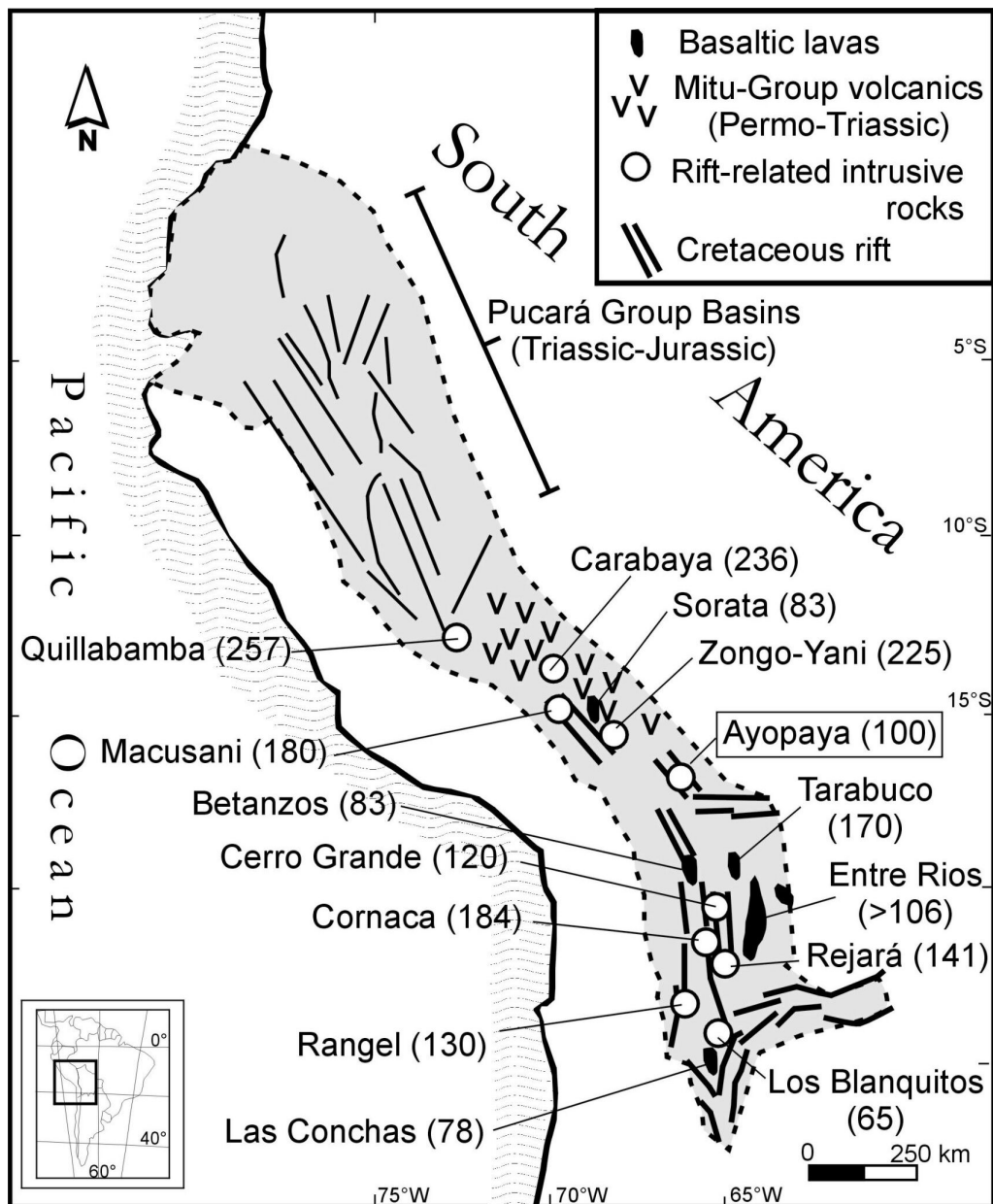
zusammengefaßt und als syn-Rift-Sedimentation interpretiert (Sempere et al., 1998; Viramonte et al., 1999). P3 und P4 bilden die Obere Pucaformation (Coniac bis Unteres Tertiär) und repräsentieren die post-Rift-Sedimentation (Sempere et al., 1995; Viramonte et al., 1999). Nach Viramonte et al. (1999) erreicht die Puca Gruppe in Südbolivien eine Mächtigkeit von mehr als 6 km. Im Laufe der Kreide erreichte die Riftentwicklung Nord-Argentinien. Abfolgen der **Salta-Gruppe**, die mit der Puca-Gruppe in Bolivien korreliert werden, liegen hier auf paläozoischem Basement (Viramonte et al., 1999).



**Abb. 2.9:** Stratigraphisches Säulenprofil der Puca Gruppe im Potosí Becken, Bolivien (Viramonte et al., 1999).

### 2.2.2.3 Riftgebundener Magmatismus der Zentralen Anden

Die ältesten Anzeichen für riftgebundenen Magmatismus in den Zentralen Anden sind Einschaltungen von Laven innerhalb der permo-triassischen Mitu-Gruppe (Abb. 2.10), die in Peru und Nord-Bolivien auftreten. Es handelt sich dabei überwiegend um Tholeiite und Alkali-Basalte sowie Dacite und Rhyolithe, aber auch peralkaline Shoshonite und Comendite (Kontak et al., 1985; Noble et al., 1978). Die Vulkanite zeigen geochemisch keinen Bezug zur Subduktion, sondern liefern *within-plate*-Signaturen (Kontak et al., 1985; Rubiolo, 1997; Rosas et al., 1997; Sempere et al., 2003). Ebenfalls permo-triassisches Alter haben einige basische, z.T. alkaline Intrusivkörper in Peru (z.B. Carabaya, 236 Ma, Abb. 2.10), die als intrusive Äquivalente der Mitu-Vulkanite interpretiert werden (Kontak et al., 1985).



**Abb. 2.10:** Riftgebundene Magmatite in den Zentralen Anden. Das grau hinterlegte Feld entspricht in etwa der Riftausdehnung (zusammengefasst nach Sempere et al., 2002; Schultz et al., 2003; Jaillard et al., 2000).

Die weiter südöstlich gelegenen peraluminen, granitischen bis granodioritischen Intrusivkörper der Cordillera Real („Königskordillere“) in Bolivien (z.B. Zongo-Yani in Abb. 2.10) haben bereits jüngere, triassisch-jurassische Alter von 225-195 Ma (McBride et al., 1983; Farrar et al., 1990; Avila-Salinas, 1990).

Die ältesten riftgebundenen Magmatite in Süd-Bolivien stammen aus dem Unteren Jura. Es handelt sich dabei um basanitische Gänge bei Cornaca, die ein Alter von 184 Ma liefern. Die Addition der Gang-Mächtigkeiten belegt hier eine Krustendehnung um ca. 20 % (Tawackoli, 1997). Mitteljurassische Alter haben die tholeiitischen Basaltlaven von Tarabuco/Uyuni (171 Ma), die in den Subandinen Ketten Südbolivians in Riftsedimenten aufgeschlossen sind (Sempere, 1998). Nur 50 km SE von Tarabuco treten bei Entre Rios in gleicher stratigraphischer Position Basalte mit nahezu identischer chemischer Zusammensetzung auf, die jedoch auf 104-108 Ma (Unterkreide) datiert wurden (López-Murillo & López-Pugliesi, 1995). Sempere et al. (2003) führen das jüngere, kretazische Alter auf die starke Alteration der Entre Rios-Basalte zurück und gehen davon aus, dass beide Vorkommen ursprünglich eine zusammenhängende, bis zu 150 m mächtige Basaltdecke gebildet haben.

Im Laufe der Kreide verlagerte sich der Magmatismus weiter nach Süden bis Nord-Argentinien (Salta-Region). Der Zeitraum der Unterkreide (140-100 Ma) ist vor allem durch alkalinen bis subalkalinen Plutonismus gekennzeichnet. Beispiele hierfür sind in Bolivien der Rejará-Complex (141 Ma; Aranibar, 1979) an der Grenze zu Argentinien, der gabbroide bis syenitische Cerro Grande-Complex (120 Ma; Alcócer et al., 1994) sowie die Ayopaya-Alkali-gesteinsprovinz mit ca. 100 Ma (Kennan et al., 1995; Schultz et al., 2001). In Nord-Argentinien werden die im gleichen Zeitraum entstandenen Intrusivkörper von Rangel (129-123 Ma; Halpern & LaTorre, 1973), Hornillos und Maiguasi (Rubiolo et al., 1994) als magmatische Produkte einer prä-Rift-Phase interpretiert (Viramonte et al., 1999).

Während der Oberen Kreide kam es im Zeitraum vom ca. 95-70 Ma entlang der gesamten Riftachse, von Sorata in Nord-Bolivien bis Las Conchas in Argentinien, zu alkali-basaltischem Vulkanismus. Die basaltischen Laven treten mit Gängen und Pyroklastiten von basanitischer, nephelinitischer oder trachytischer Zusammensetzung innerhalb der Puca- bzw. Salta-Gruppe auf (Galliski & Viramonte, 1988; Viramonte et al., 1999). In Bolivien sind hier vor allem die Vorkommen von Sorata (83 Ma; Tistl, 1985), Betanzos (83 Ma; Evernden et al., 1977) und Maragua (91-85 Ma; Sanchez & Watanabe, 1986) (Abb. 2.10) zu nennen. In der Ayopaya Provinz treten solche Laven innerhalb der Puca-Gruppe (Torotoro-Formation) auf (Ahlfeld & Mosebach, 1935; Choque & Ballesteros, 1994). Nach Choque und Ballesteros (1994) wurde hier ein gabbroider Lagergang auf 75 Ma datiert. In Argentinien haben die Basalte, Basanite und Tephriphonolithe von Las Conchas ein ähnliches Alter (76-78 Ma) (Valencino et al., 1976; Reyes et al., 1976). Den Abschluß der magmatischen Riftentwicklung bildeten Lamproite und K-reiche Laven bei Los Blanquitos/Nord-Argentinien mit 65-60 Ma (Omarini, 1989; Viramonte et al., 1999).

### 3 Probenaufbereitung und geochemische Analytik

Die Probenahme wurde in drei Geländekampagnen im März 1998, April bis Mai 1999 und im Mai 2002 durchgeführt. Eine Liste der für die geochemische Analyse ausgewählten Proben ist mit einer Kurzbeschreibung sowie den Koordinaten der Probenahmepunkte (UTM-Koordinaten) in Tab. 3.1 (siehe Anhang) gegeben.

Die Aufbereitung der Proben erfolgte am Institut für Mineralogie und Mineralische Rohstoffe der TU Clausthal. Dabei wurde aus jeweils ca. 3 kg Probenmaterial nach den üblichen Methoden durch Brechen, Teilen und Mahlen (Achat-Schwingscheibenmühle) analysefeines Probenpulver gewonnen. Von jeder Probe wurden außerdem polierte, nicht abgedeckte Dünnschliffe für Erz- und Gesteins-mikroskopische Untersuchungen angefertigt.

Die Proben wurden in verschiedenen Labors mit unterschiedlichen Methoden (s.u.) auf Haupt- und Spurenelemente analysiert. Die entstandenen Datensätze sind in den Tabellen 4.2. bis 4.8 (siehe Anhang) zusammengefasst. Dabei ist die jeweilige Meßmethode der verwendeten Daten in der Tabelle angegeben. Eine repräsentative Auswahl von Proben wurde zusätzlich isotopengeochemisch (Rb/Sr, Sm/Nd, C-O-Isotope) untersucht (Tab. 5.1, 5.2).

Der überwiegende Teil der Haupt- und Spurenelementanalytik erfolgte durch **Röntgenfluoreszenz-Analyse (RFA)** von Schmelztabletten (Lithiummetaborat) bei der Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe/Hannover (BGR). Ein anderer Teil wurde an das kommerzielle Labor Actlabs in Ancaster/Ontario vergeben. Bei Actlabs kamen neben der Röntgenfluoreszenz-Analyse (Presstabletten) auch **Instrumentelle Neutronenaktivierung (INAA)**, **Atomemissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP)** sowie **Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS)** zur Anwendung. Die Überprüfung der Reproduzierbarkeit und Richtigkeit der Analysen erfolgte hier durch Kontrollmessungen von verschiedenen, zertifizierten, internationalen Gesteinsstandards (z.B. GXR-2, GXR-4, GXR-6, AL-1, DMMAS 15, SDC-1 usw.).

Die Gehalte an SEE und einigen Spurenelementen (z.B. Cs, Pb, Th, U) wurden durch **ICP-MS-Analytik** bestimmt. Die für die ICP-MS-Analytik vorgesehenen Proben wurden am Institut für Mineralogie und Mineralische Rohstoffe der TU Clausthal durch Flußsäure-Perchlorsäure mit einem CEM MDS2000-Mikrowellen-Gerät aufgeschlossen. Die ICP-MS-Analytik für die meisten Proben erfolgte durch Dr. Peter Dulski am GeoForschungszentrum-Potsdam (GFZ). Die Vorgehensweise und weitere analytische Details sind in Dulski (2001) beschrieben. Reproduzierbarkeit und Richtigkeit der ICP-MS-Analysen wurden durch Vergleichsmessungen des Granodiorit-Standards JG-3 (Tab. 3.2) kontrolliert. Die Reproduzierbarkeit der verwendeten Daten liegt zumeist innerhalb von 5 % relativer Standardabweichung bzw. <8 % (Tab. 3.2). Systematisch zu niedrige Gehalte für Zr und Hf resultieren möglicherweise aus unvollständigem Aufschluß des Minerals Zirkon oder aus Komplexbildung und Ausfällung von Zr und Hf in der Aufschlußlösung. Die ICP-MS-Datensätze für Zr und Hf wurden in den Tab. 4.2 bis 4.8 nicht verwendet.

Ein kleinerer Teil der ICP-MS Analysen auf SEE (Proben I1, I5, I8, I10, I16, I17, I19, I22, I28, I30, I34, I36, I39, I40, I46) wurde bei der Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe/Hannover durchgeführt.

JG-3: Granodiorit-Standard, GSJ															
Element	FS 05	FS 12	FS 23	FS 36	FS 46	FS 56	FS 69	FS 74	FS 84	FS 95	Mean	SD	RSD (%)	Imai et al.	Dulski
Rb	57.6	60.2	55.2	60.7	63.6	65.8	63.8	65.0	66.2	57.2	62	4	6.4	67.3	68.4
Sr	358	360	353	340	351	362	361	357	363	351	356	7	2.0	379	378
Y	13.9	14.2	13.8	13.9	13.3	14.5	14.8	14.7	14.6	14.4	14.2	0.5	3.3	17.3	15.7
Zr	35.7	32.0	41.1	39.0	35.4	31.5	31.7	32.1	32.4	32.3	34	3	9.9	144	75
Cs	1.79	1.84	1.72	1.75	1.77	1.82	1.80	1.80	1.87	1.81	1.80	0.04	2.4	1.78	1.90
Ba	418	439	429	444	438	434	439	439	452	431	436	9	2.1	466	463
La	17.1	17.6	17.9	20.7	17.8	18.7	18.7	19.0	18.8	18.3	18	1	5.3	20.6	21.7
Ce	34.7	36.4	36.8	41.8	36.3	37.1	38.0	38.5	38.4	37.4	38	2	5.0	40.3	43.1
Pr	3.96	4.25	4.24	4.77	4.20	4.23	4.40	4.41	4.51	4.31	4.3	0.2	5.0	4.70	4.98
Nd	14.0	15.2	14.6	16.2	14.8	15.3	15.5	15.4	15.8	15.2	15.2	0.6	4.1	17.2	17.2
Sm	2.72	3.24	2.70	3.01	2.75	2.93	2.99	2.96	3.14	2.92	2.9	0.2	6.0	3.39	3.22
Eu	0.72	0.88	0.72	0.78	0.72	0.78	0.76	0.77	0.84	0.76	0.77	0.05	6.9	0.90	0.84
Gd	2.63	2.99	2.62	2.74	2.55	2.78	2.72	2.85	2.84	2.74	2.7	0.1	4.7	2.92	3.08
Tb	0.37	0.42	0.39	0.38	0.38	0.41	0.42	0.40	0.41	0.41	0.40	0.02	4.1	0.46	0.45
Dy	2.24	2.42	2.29	2.27	2.24	2.39	2.49	2.45	2.53	2.44	2.4	0.1	4.5	2.59	2.65
Ho	0.46	0.49	0.47	0.45	0.46	0.49	0.50	0.51	0.48	0.49	0.48	0.02	4.3	0.38	0.54
Er	1.32	1.45	1.42	1.34	1.31	1.42	1.47	1.49	1.44	1.40	1.41	0.06	4.5	1.52	1.59
Tm	0.20	0.23	0.20	0.19	0.19	0.21	0.22	0.23	0.21	0.21	0.21	0.02	7.1	0.24	0.24
Yb	1.33	1.43	1.41	1.36	1.32	1.48	1.50	1.53	1.45	1.42	1.42	0.07	4.9	1.77	1.62
Lu	0.22	0.22	0.21	0.20	0.20	0.22	0.23	0.23	0.23	0.22	0.22	0.01	4.9	0.26	0.25
Hf	1.18	1.05	1.55	1.19	1.03	1.14	1.16	1.15	1.26	1.16	1.2	0.1	12	4.29	2.41
Pb	10.9	11.0	11.4	10.9	11.5	11.0	11.8	11.1	10.8	10.6	11.1	0.4	3.2	11.7	10.8
Th	6.38	8.83	7.44	7.23	8.08	7.44	7.84	7.54	8.15	7.54	7.6	0.6	8.4	8.28	8.72
U	1.86	1.83	2.00	1.96	2.37	2.10	2.09	2.13	2.23	2.07	2.1	0.2	8.0	2.21	2.37
Y/Ho	30.5	29.0	29.1	31.0	29.2	29.3	29.9	28.8	30.2	29.3	29.6	0.7	2.5	45.5	29.2
Zr/Hf	30.3	30.5	26.6	32.7	34.3	27.6	27.4	28.0	25.6	27.8	29	3	9.6	33.6	31.3
Th/U	3.44	4.84	3.72	3.69	3.40	3.54	3.75	3.53	3.65	3.65	3.7	0.4	11	3.75	3.68

**Tab. 3.2:** Vergleich der zertifizierten Werte des Granodiorit-Standards JG-3 (nach Imai et al., 1996) mit 10 ICP-MS Vergleichsmessungen (Mittelwert, absolute Standardabweichung, relative Standardabweichung)

Die **Fluorbestimmung** durch Destillation (nach Lösen in  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) wurde am Institut für Mineralogie und Mineralische Rohstoffe der TU Clausthal durchgeführt. Der **Gesamtkohlenstoffgehalt** der Karbonatite und einiger Karbonat-reicher Silikatgesteine wurde durch coulometrische Titration mit einem Coulomat 702 der Firma Ströhlein am Institut für Nichtmetallische Werkstoffe der TU Clausthal ermittelt.

Die Bestimmung der **K-Ar-Alter** zweier Glimmerpräparate wurde bei der BGR/Hannover durchgeführt. Die analytischen Methoden sind in Kap. 4.1.2 beschrieben.

Die **Rb/Sr-** sowie **Sm/Nd-Isotopen-Analytik** (siehe Tab. 5.1, 5.2) erfolgte überwiegend durch Dr. Boris Belyatsky am Institut für Präkambrische Geologie und Geochronologie der Russischen Akademie für Wissenschaften in St. Petersburg sowie z.T. durch Dr. Friedrich Lucassen am GeoForschungsZentrum Potsdam. Die jeweiligen analytischen Details sind in Kap. 5.1 beschrieben.

Eine repräsentative Auswahl der Karbonatite wurde auf ihre **Sauerstoff- und Kohlenstoff-Isotopenzusammensetzungen** untersucht. Die Analysen wurden durch das Labor von Prof. Dr. Jochen Hoefs am Geochemischen Institut der Universität Göttingen durchgeführt. Probenpräparation und Messmethodik sind in Kap. 5.2 kurz beschrieben.

Petrographisch-mineralogische Detail-Untersuchungen erfolgten durch **Auflicht- und Durchlichtmikroskopie** sowie z.T. durch **Mikrosonden-Untersuchungen** an Hand von polierten Dünnschliffen (Präparation U. Hemmerling). Die Mikrosonden-Untersuchungen wurden semiquantitativ mit einer Cameca SX-100 am Institut für Mineralogie und Mineralische Rohstoffe der TU Clausthal durchgeführt. Die mineralspezifischen Messbedingungen sind in Kap. 4.2 angegeben.

## 4 Magmatische Gesteine der Ayopaya-Provinz

### 4.1 Einführung

In der Ayopaya-Provinz (Abb. 4.1) tritt in den ansonsten typischen monotonen, überwiegend paläozoischen Sedimentgesteinsabfolgen der Ostkordillere, eine Vielzahl seltener magmatischer Gesteine auf, die gerne als „exotisch“ bezeichnet werden.

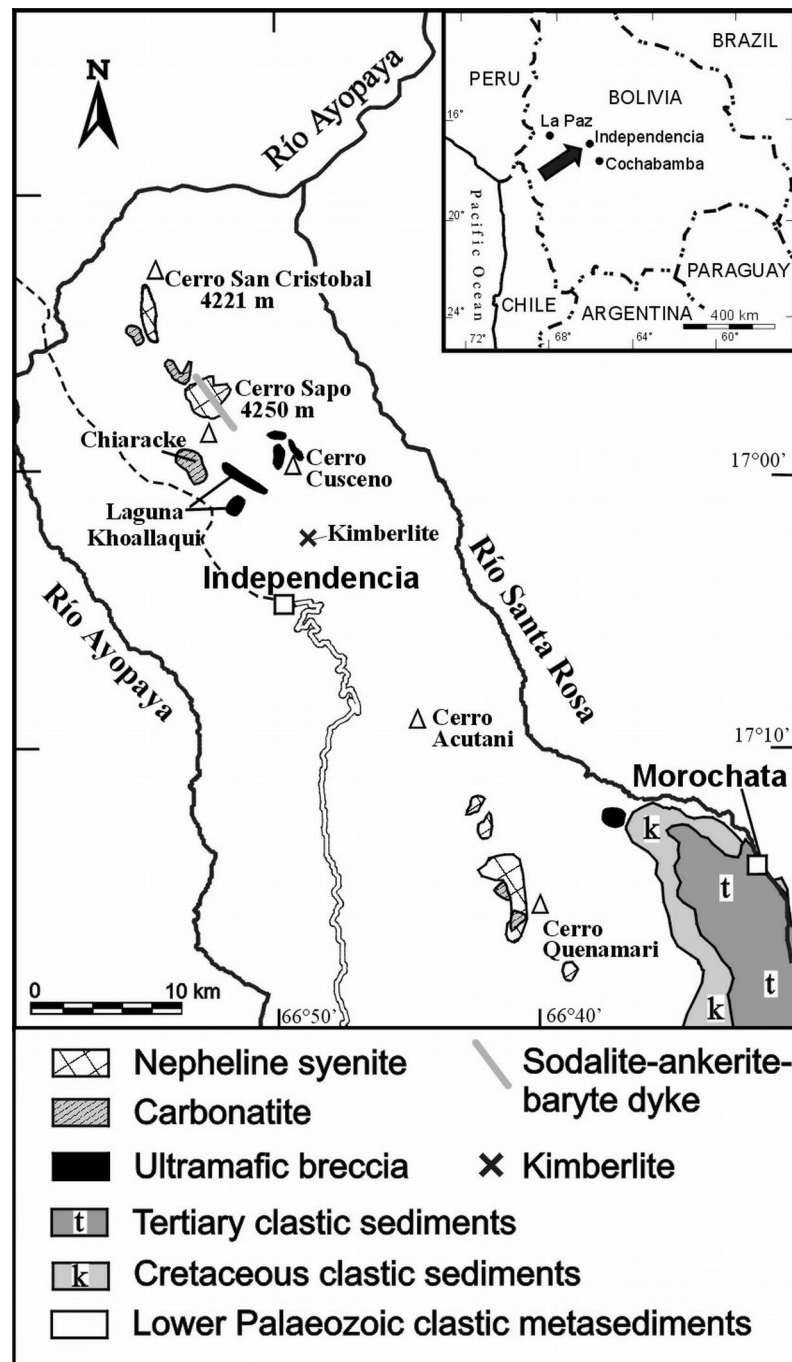
Die magmatische Gesteinssuite der Ayopaya-Provinz umfasst mehrere nephelin-syenitische Intrusivkomplexe, karbonatitische Gänge und Intrusivkörper, ultramafische melilithitische bis nephelinitische Diatreme, einen kimberlitischen Gang sowie zahlreiche alkaline, ultrabasische bis intermediäre Ganggesteine unterschiedlicher Zusammensetzung (z.B. Melilithite, Nephelinite, Basanite, Phonolithe, Lamprophyre, Leucitite usw.), die weit verbreitet im gesamten Ayopaya-Gebiet auftreten. Das Nebengestein der meisten Magmatite bilden Quarzite und geschieferte Ton- und Siltsteine der ordovizischen *Anzaldo-* und *Capinota-*Formation. Im Bereich der Synklinale von Morochata im Südwesten der Ayopaya-Provinz treten die magmatischen Gesteine auch in klastischen, sedimentären Abfolgen der Kreide auf (Abb. 4.1).

Die nur wenige km<sup>2</sup>-großen Intrusivkomplexe des **Cerro Quenamari**, **Cerro Sapo** und **Cerro San Cristóbal** liegen auf einem NW-SE streichenden linearen Trend zwischen den beiden Flüssen Ayopaya und Santa Rosa (Abb. 4.1). Dieser magmatische Trend setzt sich wahrscheinlich im geologisch bisher unerforschten Acropongo-Gebirgszug fort, der sich nach NW an das Ayopaya-Gebiet anschließt (Ahlfeld & Mosebach, 1935). Die Intrusivkomplexe der Ayopaya-Provinz bestehen überwiegend aus Nephelin-Syenit, Foyait, Hornblende-Syenit, seltener Ijolith und sind mit kleinen karbonatitischen Intrusivkörpern assoziiert. Im Cerro Sapo Komplex, nordwestlich von Independencia, werden der Intrusivkörper und das sedimentäre Nebengestein von einem spektakulären Sodalith-Ankerit-Baryt Gang geschnitten, der mehrere km Länge erreicht (siehe auch Abb. 4.4). Am **Cerro Acutani**, der 10 km SE von Independencia auf einer Linie mit den alkalinen Intrusivkomplexen liegt, kreuzen sich mehrere 8 bis 12 m mächtige syenitische und theralithische Lagergänge, die einen weiteren Intrusivkörper in der Tiefe vermuten lassen (Abb. 4.1 bzw. 1.2).

Der ca. 10 km NW von Independencia gelegene karbonatitische Intrusivkörper von **Chiaracke** erreicht im heutigen Anschnitt eine Größe von ca. 2 km<sup>2</sup> und zeigt keine direkte Assoziation zu silikatischen Intrusivgesteinen.

Ultramafische Brekzien, wie sie vor allem in der Umgebung des Khoallaqui-Sees („**Laguna Khoallaqui**“) NW von Independencia aufgeschlossen sind, bilden kleine Intrusivkörper von wenigen 10er Metern Durchmesser, die große Ähnlichkeit mit kimberlitischen Diatremen aufweisen. Sie sind eng mit ultramafischen bis mafischen Ganggesteinen aber auch mit kleinen karbonatitischen Gängen und Linsen assoziiert. Viele Brekzienkörper erreichen im Aufschluß oft nur eine Größe von wenigen Metern und sind deshalb nicht in Abb. 4.1 dargestellt.





**Abb. 4.1:** Schematisierte Übersichtskarte der Ayopaya-Provinz. Die alkalinen Gesteinsvorkommen sind stark vereinfacht und vergrößert dargestellt (nach Lehmann & Schultz, 1999; Lima, 2003; Conde, 2003 und Balderrama, 2003).

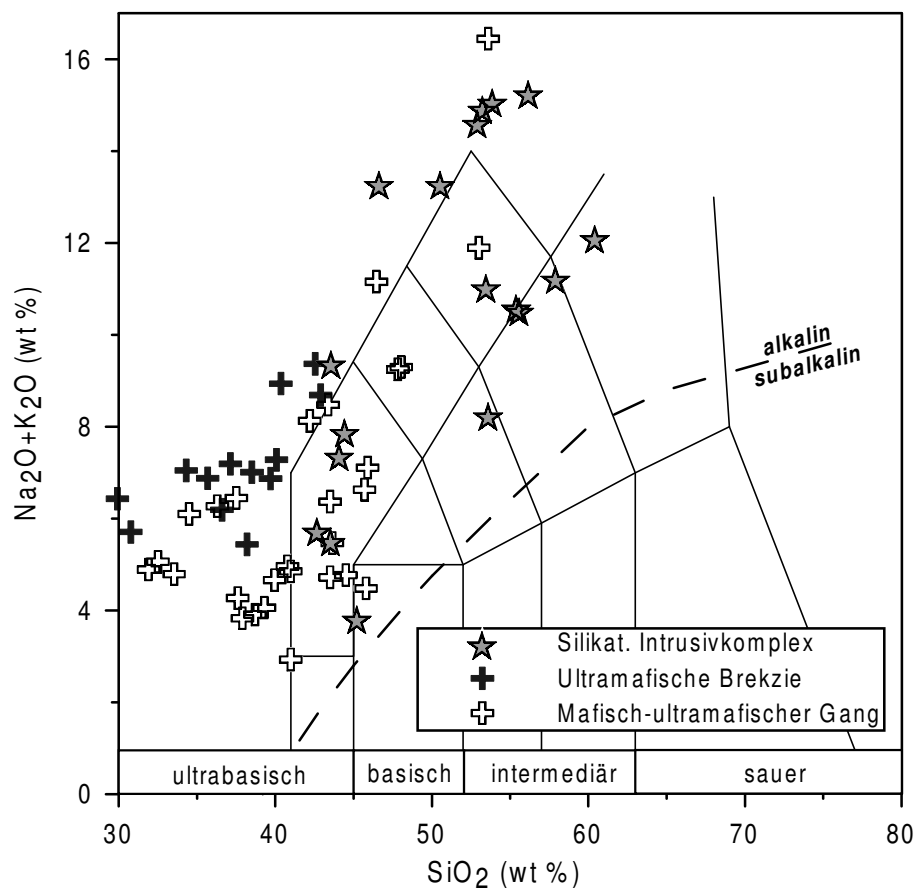
Nur wenige km nördlich von Independencia wurde im Zuge der Geländearbeiten bei der Ortschaft Walliquiani ein stark alterierter, karbonatisierter Lagergang entdeckt, der erst auf Grund seiner geochemischen Zusammensetzung als Kimberlit identifiziert werden konnte (Schultz et al., 2002; Tawackoli et al., 2002).

Ultrabasische bis basische, seltener intermediäre Ganggesteine treten nicht nur in der Umgebung der Intrusivkomplexe sondern weit verbreitet im gesamten Ayopaya-Gebiet auf. Ihre große petrologische Vielfalt (siehe Tab. 4.8 a-c) spiegelt sich vor allem in den Bach- und Flussgeröllen z.B. des Río Khor-Mayu an der Ostflanke des Cerro Sapo wider. Im

Aufschluss bilden die Gesteine Gänge und Lagergänge, die oft nur wenige cm bis wenige m Mächtigkeit erreichen und das Bruchmuster des Faltenbaus nachzeichnen. Auf Grund der geringen Mächtigkeit sind diese Gänge nicht in die geologischen Übersichtskarte (Abb. 4.1) eingezeichnet.

#### 4.1.1 Geochemischer Überblick

Die magmatischen Gesteine der Ayopaya-Provinz zeigen in Bezug auf ihren Chemismus und ihre Petrologie starke Gemeinsamkeiten, die auf eine enge genetische Beziehung hindeuten. Alle untersuchten magmatischen Gesteine der Ayopaya-Provinz zählen zu den sogenannten Alkaligesteinen, d.h. sie sind durch ein hohes Verhältnis an Alkalien ( $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ ) gegenüber Silizium bzw. Aluminium gekennzeichnet (Abb. 4.2). Die meisten Proben sind foid- oder melilithführend und können somit als  $\text{SiO}_2$ -untersättigt bezeichnet werden



**Abb. 4.2:** Lage der magmatischen Gesteine der Ayopaya-Provinz (ohne Karbonatite, Kimberlit) im TAS-Diagramm (nach Le Bas et al., 1986).

Im TAS-Diagramm (Abb. 4.2) plotten die Ganggesteine und ultramafischen Brekzien im Foidit oder Basanit/Tephrit-Feld und sind überwiegend ultrabasisch ( $\text{SiO}_2 < 45$  Gew.-%). Dagegen zeigen die Proben der silikatischen Intrusivkomplexe und wenige Gänge eine intermediäre Zusammensetzung.

Die Geochemie der untersuchten Proben der Ayopaya-Provinz (Tab. 4.2 bis 4.8) spiegelt einen Natrium- und Karbonat-reichen Magmatismus wider. Der überwiegende Teil der

Proben, insbesondere der silikatischen Intrusivkomplexe ist *sodic*, d.h. der Na<sub>2</sub>O-Gehalt ist höher als der K<sub>2</sub>O-Gehalt. Dies zeigt sich auch in dem sehr häufigen Auftreten von seltenen Na-reichen Foiden wie Sodalith Na<sub>8</sub>(Cl<sub>2</sub>/(AlSiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>) und Analcim Na(AlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>)·H<sub>2</sub>O.

Relativ hohe CO<sub>2</sub>-Gehalte in nahezu allen silikatischen Gesteinstypen belegen einen hohen Karbonatanteil der Ausgangsschmelzen und stellen einen genetischen Bezug zu den Karbonatiten der Ayopaya-Provinz her.

#### 4.1.2 Altersdatierung

Die Bestimmung des K-Ar-Alters von zwei Gesteinsproben aus dem Ayopaya-Gebiet (Tab. 4.1) wurde bei der Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe (BGR) in Hannover durchgeführt. Die Analyse erfolgte an Hand von Dunkelglimmer-Konzentraten aus Biotit- bzw. Phlogopit-Megakristallen eines melilithitischen Diatremes (Probe I6a) sowie eines camptonitischen Ganges (Probe I15), der eng mit dem Intrusivkörper des Cerro Sapo-Komplexes assoziiert ist.

Die Argonbestimmung erfolgte massenspektrometrisch im Isotopenverdünnungsverfahren. Auf Grund der geringen Probenmenge erfolgte bei I6a nur eine Einfachbestimmung während bei I15 eine Doppelbestimmung durchgeführt werden konnte. Die mittlere Standardabweichung (2σ) liegt bei ca. 0.75 %.

Die Kaliumbestimmung erfolgte flammenphotometrisch in Einfachbestimmung unter Verwendung eines internen Lithium-Standards. Die mittlere Standardabweichung liegt hier bei ca. 0.75%.

**Tab. 4.1:** K-Ar Altersbestimmung für Dunkelglimmer aus einer ultramafischen Brekzie (Proben I6a und AR-1) und eines camptonitischen Lamprophyrs (Probe I15). Probe AR-1 nach Kennan et al. (1995: 169). Zerfallskonstanten nach Steiger & Jäger (1977).

Probe	Lokalität	Material	K (Gew.%)	rad. Ar (nl/g)	rad. Ar (%)	Alter (Ma)
I 6a	Laguna Khoallaqui	Phlogopith-Megakristall	7.84	31.8	91.0	100.7 ± 1.2
I 15	Khori-Mayu	Biotit-Megakristall	7.62	30.2	92.4	99.0 ± 1.1
AR-1	Laguna Khoallaqui	Phlogopith-Megakristall	7.87	30.7	-	97.7 ± 2.8

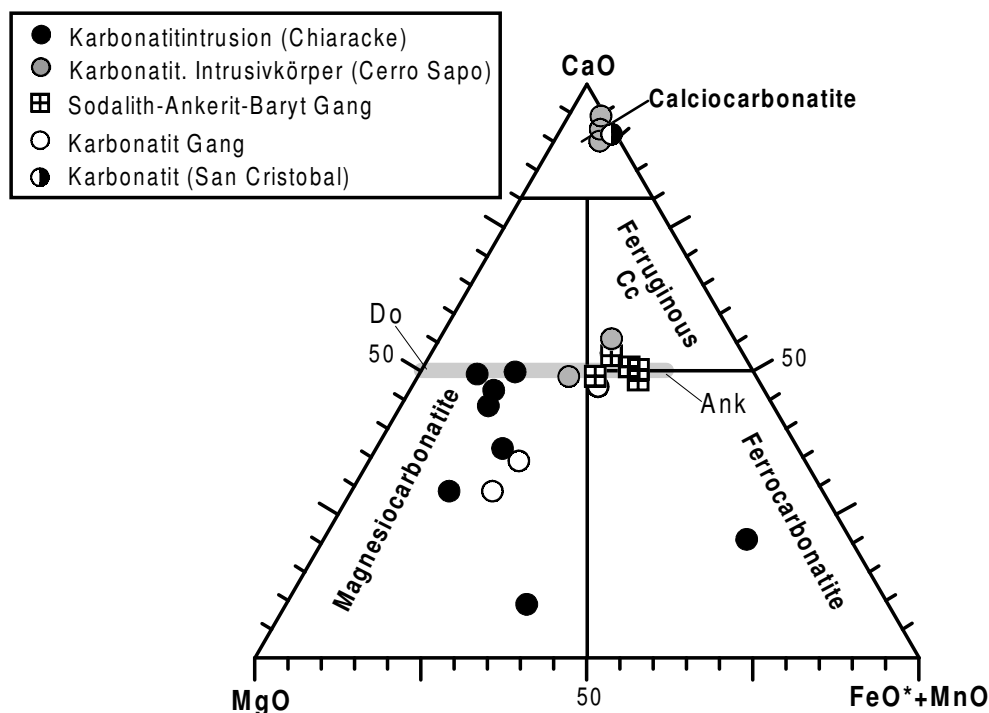
Das Alter entspricht in etwa dem Zeitraum des Übergangs von der Unterkreide in die Oberkreide (Alb bis Cenoman). Die K-Ar-Datierung eines Phlogopit-Megakristalls aus dem gleichen Diatrem wie I6a (Laguna Khoallaqui) ergab ein ähnliches Alter mit 97.7 ± 2.8 Ma (Kennan et al., 1995).

### 4.1.3 Nomenklatur der Karbonatite

In der Ayopaya-Provinz treten verschiedene Karbonatit-Typen auf, die sich sowohl in ihrer geochemischen Zusammensetzung (Abb. 4.3) als auch in der Art des Auftretens unterscheiden. Als Karbonatite werden magmatische Gesteine bezeichnet, die einen Karbonatanteil von mindestens 50 % am Gesamtgestein aufweisen (Streckeisen 1978; Le Maitre, 1989). Sie werden entweder nach ihrer modalen Zusammensetzung, d.h. nach dem dominierenden Karbonatmineral oder nach ihrer geochemischen Zusammensetzung klassifiziert.

Karbonatite, die überwiegend aus Calcit bestehen, werden als Sövite (plutonisch) bzw. Alvikit (subvulkanisch-vulkanisch) bezeichnet. Dolomitische Karbonatite werden dementsprechend Rauhaugite oder Beforsite genannt (Brögger, 1921; von Eckermann, 1928; Woolley & Kempe, 1989). Bei hohen Silikatgehalten ( $> 20$  Gew.%  $\text{SiO}_2$ ) werden karbonat-dominierte magmatische Gesteine auch als Silicokarbonatite bezeichnet.

Die Karbonatphase, der mit den nephelin-syenitischen Intrusivkomplexen der Ayopaya-Provinz assoziierten Karbonatitkörper besteht beispielsweise fast ausschließlich aus Calcit, so dass diese Gesteine als Sövite bezeichnet werden können. Dagegen zeigt die Karbonatphase der Karbonatit-Intrusion von Chiaracke eine komplexere mineralogische Zusammensetzung, wobei neben dem dominanten Dolomit auch Calcit, Ankerit und Magnesit häufige Mineralphasen sind. Diese sind jedoch, wie im Falle des Calcits von Chiaracke, oft sekundäre Bildungen. Um den Einfluß sekundärer Mineralneubildungen zu minimieren, empfiehlt sich die Verwendung der chemischen Klassifikation nach Woolley & Kempe (1989) oder Gittins & Harmer (1997) (Abb. 4.3). Diese unterteilen die Karbonatite in Magnesio-, Calcio- und Ferrokarbonatite



**Abb. 4.3:** Geochemische Klassifikation der Karbonatite aus Ayopaya nach Gittins & Harmer (1997).

Demnach handelt es sich bei dem Intrusivkörper von Chiaracke trotz der komplexen mineralogischen Zusammensetzung um einen fast reinen Magnesiokarbonatit. Die Sövite zeigen dementsprechend eine calciokarbonatitische Zusammensetzung.

Die Charakterisierung der Karbonatite aus Ayopaya erfolgt im Folgenden fast ausschließlich nach der chemischen Klassifikation von Gittins & Harmer (1997), die im Gegensatz zu Woolley & Kempe (1989) zwischen karbonatischem und nicht-karbonatischem Eisen unterscheidet (Abb. 4.3).

#### **4.1.4 Nomenklatur der ultramafischen Ganggesteine**

Generell ist die Unterscheidung bzw. Klassifikation alkaliner, ultramafischer Ganggesteine wie Lamprophyre, Melilithite, Kimberlite, Lamproite, Nephelinite usw. problematisch. Es handelt sich zumeist um porphyrische Gesteine mit einer feinkörnigen bis aphanitischen Grundmasse und einer oft sehr ähnlichen Phänokristall-Vergesellschaftung (z.B. Olivin, Klinopyroxen, Phlogopit). Sobald wichtige diagnostische Minerale wie Melilith, Nephelin, Leucit oder Feldspat fehlen bzw. sich auf Grund von Alteration oder einer zu feinen Grundmasse nicht nachweisen lassen, ist eine Unterscheidung nur noch an Hand der Geochemie möglich.

Bis heute gibt es für diese Gesteinstypen kein allgemein anerkanntes petrologisches oder geochemisches Klassifikationsschema. Die für die Nomenklatur der alkalinen Magmatite zuständige Subkommission der *International Union of Geological Sciences* (IUGS) kam in ihren 1996 verfassten Empfehlungen zu dem Schluß: „*The classification of these exotic rocks is not a trivial task, and there will probably never be, at least in our lifetimes, a truly practical and workable scheme*“ (Woolley et al., 1996). Im klassischen TAS-Diagramm belegen diese Gesteine keine eigenen Felder, sondern plotten im Foidit oder Tephrit-Basanit-Feld (siehe auch Abb. 4.2).

Durch die geochemische, mineralogische und texturale Vielfalt dieser Gesteine (insbesondere der melilithitischen Gesteine und der „ultramafischen Lamprophyre“) existieren in der Literatur zahlreiche Lokal- bzw. Spezialnamen, die jede Klassifikation erschweren. Mitchell (1995) schlägt eine Unterteilung in petrologische Familien bzw. „Clans“ vor (z.B. Melilithit-Clan, Kimberlit-Clan usw.). Demnach werden alle melilith-führenden Gesteine (z.B. Afrikandite, Okaite, Uncompahgrite) aber auch melilith-freie ultramafische Gesteine wie Ouachitite, Alnöite und Aillikite (bisher zumeist klassifiziert als Ultramafische Lamprophyre) zum „Melilithit-Clan“ zusammengefasst.

## 4.2 Petrologie und Geochemie der magmatischen Gesteine der Ayopaya-Alkaligesteinsprovinz

Im Folgenden werden die magmatischen Gesteine der Ayopaya-Provinz an Hand der wichtigsten alkalinen Gesteinsvorkommen vorgestellt. Der Schwerpunkt der Untersuchungen liegt dabei auf dem Cerro Sapo-Komplex und der Karbonatit-Intrusion von Chiaracke sowie in Hinblick auf die Diamantexploration auf den ultramafischen Brekziendiatremen (z.B. Laguna Khoallaqui) und dem Kimberlitgang von Independencia.

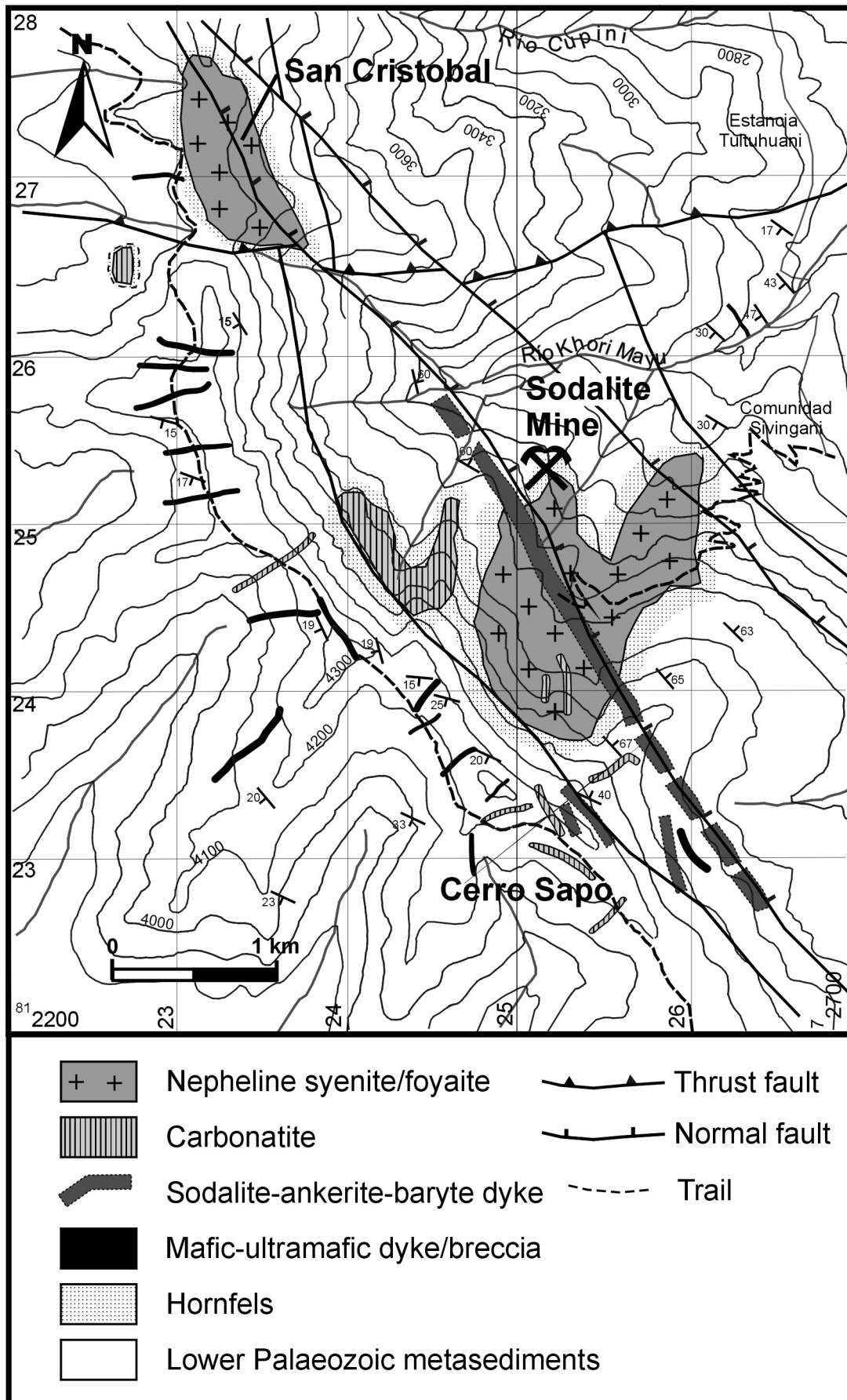
Auf eine detaillierte petrologische Beschreibung der zahlreichen Ganggesteine der Ayopaya-Provinz wird in dieser Arbeit verzichtet. Die geochemischen Daten einer repräsentativen Suite von Gängen sind in Tab. 4.8 gegeben und werden in der Folge als Vergleichsdaten verwendet. Die analysierten Proben kann man geochemisch meist in die Familie der melilithitischen, nephelinitischen und basanitischen Gesteine einordnen (Kap. 4.2.5).

### 4.2.1 Cerro Sapo-Komplex

Der Cerro Sapo-Alkaligesteinskomplex liegt 20 km nordwestlich von Independencia auf der Ostseite der *Serrania de Palca* (Abb. 1.3; 1.4). Er besteht aus einem ca. 2 km<sup>2</sup> großen, überwiegend **nephelin-syenitischen Intrusivstock** (Kap. 4.2.1.1), der im NW von einem kleinen **karbonatitischen Intrusivkörper** (Kap. 4.2.1.2) begleitet wird (Abb. 4.4). Die alkalinen Magmatite treten auf Höhen zwischen 3100-3900 m NN auf. Eine starke subtropische Vegetation reicht bis in Höhen von 3400 m. Oberhalb ist der Komplex in steilen Felswänden aufgeschlossen (Abb. 4.5a). Das Nebengestein besteht aus quarzitischen Sandsteinen und geschiefert Tonsteinen der ordovizischen Anzaldo-Formation, die im Zuge der eoherzynischen und andinen Orogenese eine intensive Bruchfaltung erfahren haben (Ahlfeld, 1966).

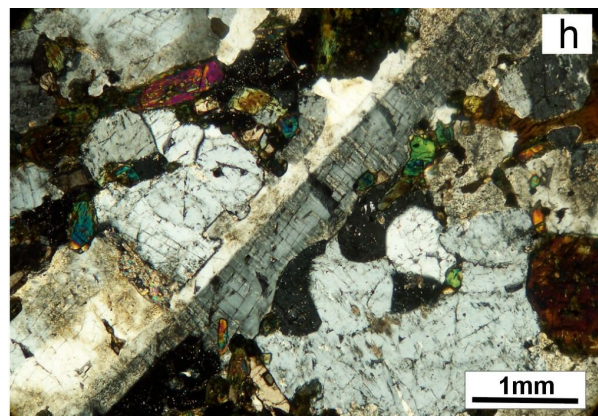
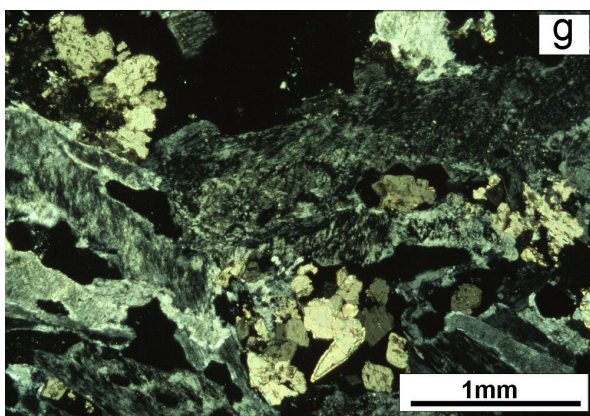
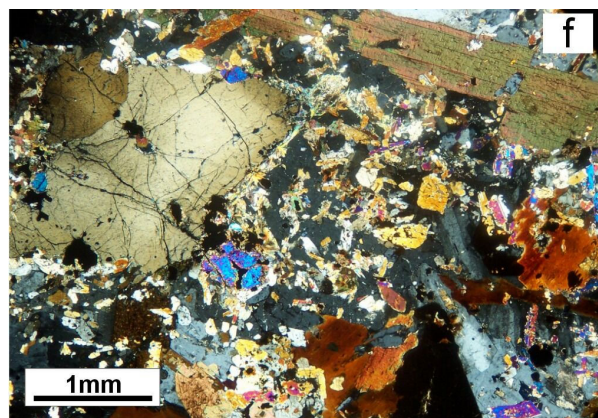
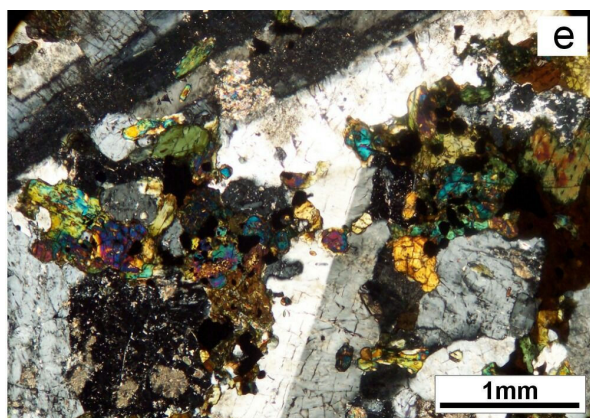
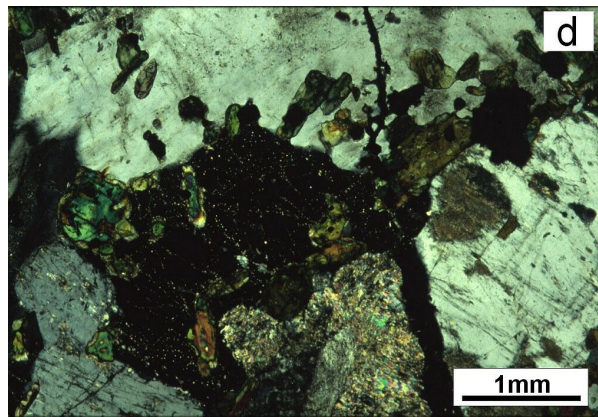
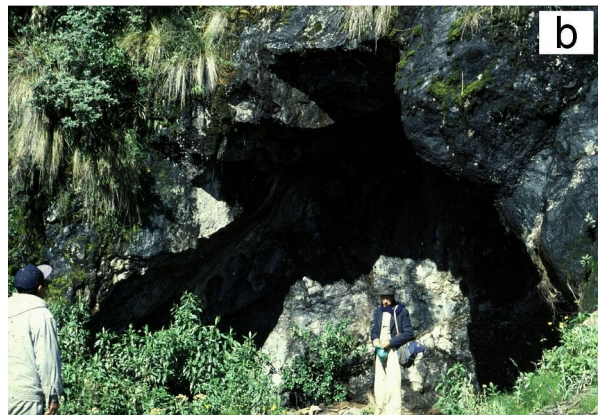
Der Intrusivstock und das sedimentäre Nebengestein werden von einem spektakulären, mehr als 3 km langen und bis zu 8 m mächtigen **Sodalith-Ankerit-Baryt-Gang** (Kap. 4.2.1.3) geschnitten (Abb. 4.4). Das Sodalithvorkommen vom Cerro Sapo wurde Ende der 20er Jahre des letzten Jahrhunderts von Friedrich Ahlfeld wiederentdeckt und erstmals geologisch untersucht (Ahlfeld & Wegener, 1931; Ahlfeld & Mosebach 1935). Es wird nachweislich bereits seit prä-inkaischer Zeit abgebaut (Abb. 4.4b, Kap. 1.3). Zur Zeit wird der Sodalith von einer italienischen Naturstein-Firma als Schmuck- und Ornamentstein gewonnen (Abb. 4.5c). In der Umgebung des Intrusivkomplexes vom Cerro Sapo treten zahlreiche geringmächtige Gänge von mafischer bis ultramafischer Zusammensetzung auf (Camptonit, Melilithit, Nephelinit usw.) (Abb. 4.4). Im Zuge der Geländearbeiten wurden außerdem zahlreiche linsige bis gangförmige Karbonatitvorkommen entdeckt, die jedoch oft nur wenige Meter Durchmesser bzw. Mächtigkeit erreichen.

Der Intrusivkörper und sein Umfeld wurden im Rahmen der Diplomarbeit eines bolivianischen Studenten kartiert (Balderrama, 2003). Eine Abgrenzung der lithologischen Einheiten (Nephelin-Syenit, Foyait, Ijolith) innerhalb des nephelin-syenitischen Intrusivstockes erfolgte dabei nicht.



**Abb. 4.4:** Geologische Übersichtskarte des Cerro Sapo-Komplexes (geändert nach Balderrama 2003).







#### 4.2.1.1 Nephelin-syenitischer Intrusivstock vom Cerro Sapo

##### 4.2.1.1.1 Petrographie

Der silikatische Intrusivstock vom Cerro Sapo besteht überwiegend aus Nephelin-Syenit und Foyait und untergeordnet Ijolith. Ein charakteristisches Merkmal für den Intrusivkomplex des Cerro Sapo ist das allgegenwärtige Auftreten von Sodalith. Sodalith ist ein seltenes Foid-Mineral, das durch sehr hohe Gehalte an  $\text{Na}_2\text{O}$  (24 Gew.%) und Chlor (4,6 Gew.%) gekennzeichnet ist (Tab. 4.2). Das Mineral ist auf Grund seiner meist intensiven dunkelblauen Eigenfarbe und seines isotropen Verhaltens im Dünnschliff leicht zu identifizieren. In den meisten untersuchten Proben bildet Sodalith die jüngste magmatische Mineralphase. Der Sodalith vom Cerro Sapo ist somit kein reines metasomatisches Verdrängungsmineral im Sinne einer Fenitisierung im Kontakt mit karbonatitischen Schmelzen (siehe auch Ahlfeld & Mosebach, 1935). Nur im Kontaktbereich zum Sodalith-Ankerit-Baryt-Gang konnte bei den nephelin-syenitischen Gesteinen eine Verdrängung der mafischer Mineralphasen durch Sodalith beobachtet werden.

#### Nephelin-Syenit

Bei den Nephelin-Syeniten vom Cerro Sapo handelt es sich um graue bis dunkelgraue, fein- bis mittelkörnige, bereichsweise porphyrische Gesteine. Die Grundmasse besteht aus Feldspat, Nephelin, Pyroxen und Biotit. Bei den Einsprenglingen handelt es sich um bis zu 8 mm große, hypidiomorphe Kristalle von Nephelin oder Feldspat. Oft kann Sodalith auf Grund seiner blauen Farbe als Zwickelfüllung identifiziert werden. Makroskopisch erkennbare Erzminerale sind Pyrit, Kupferkies und Magnetit. Auf Grund seines Mineralgehaltes kann das Gestein auch als **Pyroxen-Sodalith-Nephelin-Syenit** bezeichnet werden.

Im Dünnschliff erscheint das Gestein holokristallin richtungslos mit einer gleichkörnigen Grundmasse. Der Gehalt an den unterschiedlichen Mineralphasen ist stark schwankend. Die Nephelin-Syenite vom Cerro Sapo bestehen aus Nephelin (25-35%), Kalifeldspat (20-30%), Diopsid/Ägirin-Augit (15-20%), Sodalith (15-20%), Biotit (5-10%), Plagioklas (3-5%) sowie Cancrinit (2-4%), Titanit (1-2%), Zeolith (1-3 %), Apatit (1%) und Karbonat (>1%). In einer der Proben treten mm-große feinkörnige Kumulate aus grünlicher Hornblende auf.

---

**Abb. 4.5:** Fototafel: (a) Blick auf den Cerro Sapo (4250 m NN) mit der Sodalithmine (Bildmitte) (b) Inkaischer oder prä-inkaischer Sodalithabbau (c) Polierte Sodalith-Platte („Royal Blue“) mit weißgrauem Ankerit (d) Hypidiomorpher Sodalith (isotrop) in Nephelin-Syenit, Probe I31 (gekreuzte Polarisatoren) (e) Pyroxenreicher Foyait (Probe I43) mit xenomorphem Sodalith (isotrop), sowie Diopsid- und Hornblende-Gemengen zwischen Kalifeldspat-Leisten (gekreuzte Polarisatoren) (f) Biotit-reicher Ijolith, Probe I39. Poikilitischer Nephelin (grau, Bildmitte) mit Einschlüssen von Pyroxen, Biotit, links oben ein xenomorpher, undulöser Olivin (gekreuzte Polarisatoren) (g) Karbonatkristalle in Sodalith (schwarz) in alteriertem Foyait, Probe I44 (gekreuzte Polarisatoren) (h) Sanidin-Leiste, einfach verzwillingt in Nephelin-Syenit (Probe I31), isotroper Sodalith an den Korngrenzen (gekreuzte Polarisatoren).

**Nephelin** tritt sowohl in der Grundmasse als auch als Phänokristall in Form von meist hypidiomorphen, selten idiomorphen Mineralkörnern von säuligem oder quadratischem Querschnitt auf. Die Korngröße reicht von 0.1 bis 0.8 cm. Im Dünnschliff unterscheidet sich der Nephelin vom Kalifeldspat meist durch seine optische Einachsigkeit und seine schwach ausgebildete Spaltbarkeit. Häufig kann eine Umwandlung in Cancrinit oder Zeolith beobachtet werden. Der meist hypidiomorphe **Kalifeldspat** ist oft nur auf Grund seines optisch zweiachsigen Charakters vom Nephelin zu unterscheiden. Nur selten können einfache Verzwillingungen (Abb. 4.5h) oder Relikte perthitischer Entmischung beobachtet werden. Feine Serizit-Aggregate in den Kalifeldspäten verursachen häufig eine bräunliche Verfärbung der Kristalle. Da eine Bestimmung des optischen Charakters nicht immer möglich war, kann der Anteil an Kalifeldspat im Gestein im Vergleich zum Nephelin höher liegen als angegeben. Bei den auftretenden Klinopyroxenen handelt es sich meist um hypidiomorphe farblose Minerale der **Diopsid-Reihe**, die meist von einem Saum aus grünlichem Ägirin-Augit umgeben sind. Seltener, idiomorph-leistenförmige Diopsid-Phänokristalle zeigen diesen Saum nicht. Meist ist nur eine der sonst typischen Pyroxen-Spaltbarkeiten entwickelt. **Ägirin-Augit** tritt auch als idiomorphes Einzelmineral mit einfacher Verzwillingung auf. Die Korngröße der Klinopyroxene schwankt zwischen 0.5 und 2 mm. **Sodalith** tritt als spätmagmatische Phase meist xenomorph, selten hypidiomorph (Abb. 4.5d) in den Zwickeln der anderen Mineralkörner auf. Er ist im Dünnschliff farblos, aber auf Grund seiner Isotropie leicht von den anderen Mineralen zu unterscheiden. **Biotit** liegt in Form von richtungslosen, hypidiomorphen, oft auch xenomorphen Tafeln (< 1.5 mm) in der Grundmasse vor. Häufig kann eine starke Opakisierung beobachtet werden. **Plagioklas** tritt deutlich gegenüber dem Kalifeldspat zurück. Er kommt meist feinkörnig in der Grundmasse vor und kann nur an Hand der typischen polysynthetischen Verzwillingung erkannt werden. **Cancrinit** ( $\text{Na}_6\text{Ca}_2[(\text{CO}_3)_2(\text{AlSiO}_4)_6]$ ) ist ein typisches Umwandlungsmineral von Nephelin. Im Vergleich zum Nephelin ist Cancrinit meist xenomorph und leicht an Hand seiner höheren Interferenzfarbe erkennbar.

### Foyait

Da der silikatische Intrusivstock vom Cerro Sapo nicht detailliert kartiert wurde, lässt sich nicht mit Sicherheit sagen, welchen Anteil dieser Gesteinstyp am Gesamtvolumen hat. Er tritt jedoch deutlich gegenüber dem Nephelin-Syenit zurück.

Bei den Foyaiten handelt es sich um hell- bis mittelgraue Gesteine. Charakteristisches Merkmal dieser Gesteine ist seine trachytoide Textur mit bis zu 2.5 cm langen dünntafeligen, einfach verzwillingten Feldspatkristallen, die bis zu 50% am Gesamtgestein ausmachen. Teilweise kann eine Einregelung dieser Kristalle beobachtet werden, die an eine Fließtextur erinnert. Meist ist das Gefüge jedoch richtungslos. Im Zwischenraum der großen Feldspatleisten treten in stark wechselnden Gehalten Sodalith, Nephelin, Feldspat, Klinopyroxen und Hornblende auf (Abb. 4.5e). Die meist nur hypidiomorphen Nepheline erreichen max. 1 cm Länge und sind im Handstück durch ihren charakteristischen Fettglanz und die oft leicht bräunlich-rote Färbung erkennbar. Sodalith tritt meist als xenomorphe blassblaue Zwickelfüllung auf. Nach seinen dominanten Mineralphasen kann das Gestein auch als Sodalith-Nephelin-Foyait bezeichnet werden.

Im Dünnschliff besteht das Gestein aus Alkalifeldspat (40-60%), Sodalith (15-30%), Nephelin (15-30%), Plagioklas (5-6%), Diopsid/Ägirin-Augit (2-15%), barkevikitischer Hornblende (2-5%), Biotit (2-3%), Augit (1-2%), Apatit (< 1%), Titanit, Zirkon sowie Zeolith, Cancrinit, Serizit und Karbonat.

Bei den großen Feldspatleisten (bis zu 2.5 cm) handelt es sich zumeist um idiomorphen, dünnplattig-tafeligen **Orthoklas**. Dieser zeigt typischerweise eine einfache Karlsbader Verzwillingung und perthitische Entmischung. Bei kleineren Feldspatkristallen in der Grundmasse handelt es sich dagegen um **Mikroklin**. Im Gegensatz zum Alkalifeldspat liegt der **Nephelin** hypidiomorph mit gedrungen-säuligem Habitus oder xenomorph vor. Charakteristisch ist die Umwandlung zu Cancrinit, wodurch der Nephelin makroskopisch eine Trübung erfährt. Vereinzelte porphyrische Nephelin-Einsprenglinge erreichen eine Korngröße von 1 cm. **Sodalith** tritt meist xenomorph als Zwickelfüllung zwischen den Feldspat- und Nephelin-Kristallen auf. Seltene 2-3 mm große Sodalith-Einsprenglinge erscheinen hypidiomorph bis idiomorph. Xenomorphe Sodalith-Zwickelfüllungen sind z.T. reich an Einschlüssen von Karbonat-Mikrokristallen (Abb. 4.5g). **Plagioklas** kommt meist in Form von hypidiomorph-säuligen Kristallen (bis 0.5 mm) in der Grundmasse der Foyaite vor. Er kann an Hand seiner polysynthetischen Verzwillingung und einer zumeist stärkeren Trübung von den Alkalifeldspäten unterschieden werden. **Diopsid** ist meist hypidiomorph bis xenomorph und erreicht Korngrößen bis 0.5 cm. Er ist in Schliffdicke zumeist farblos und leicht an seiner hohen Interferenzfarben erkennbar. Die Diopsid-Kristalle sind meist von einem Saum aus grünlichem **Ägirin-Augit** umgeben.

### Ijolith

Dieser Gesteinstyp tritt im heutigen Gebirgsanschnitt deutlich gegenüber den Nephelin-Syeniten und dem Foyait zurück. Es handelt sich bei den Ijolithen um mittel- bis grobkörnige, dunkelgraue bis schwarzgraue Gesteine, die überwiegend aus Klinopyroxen und Nephelin bestehen, der bis zu 2.5 cm große Einsprenglinge bildet. Weitere Hauptmineralphasen sind Hornblende und Biotit. Feldspat kommt nur in der Grundmasse vor und tritt hier deutlich gegenüber dem Nephelin zurück. Sodalith ist makroskopisch nicht erkennbar.

Im Dünnschliff erkennt man meist ein poikilitisches Gefüge aus großen Nephelinkristallen (Abb. 4.5 f), die feinkörnige, hypidiomorphe bis idiomorphe Pyroxen-, Amphibol und Biotit-kristalle einschließen. Daneben treten Bereiche mit einer feinkörnigen nephelin-dominierten Grundmasse auf, in der die gleichen Minerale hypidiomorphe bis idiomorphe Phänokristalle bilden. Das Gestein besteht im Dünnschliff aus Nephelin (40-50%), augitischem Klinopyroxen (30-40%), Biotit (5-10%), barkevikitischer Hornblende (5-10%), Alkalifeldspat (5-10%), Titanaugit (3-5%), Olivin (1-3%), Apatit (<1%), Zirkon, sowie Cancrinit, Chlorit, Zeolith und Serizit.

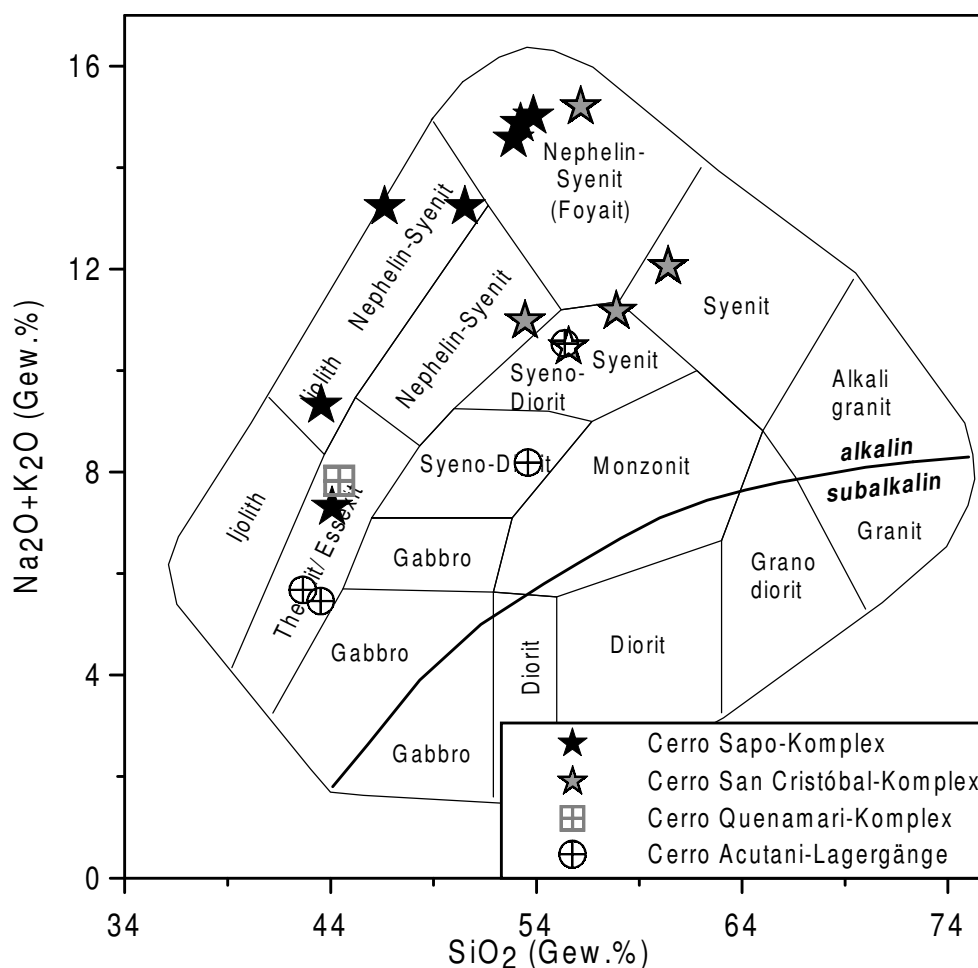
**Augitischer Klinopyroxen** tritt in Form von bis zu 0.8 cm großen hypidiomorphen porphyrtigen Einsprenglingen, sowie in Form von hypidiomorphen bis idiomorphen Phänokristallen in der Grundmasse auf. Oft kann eine einfache Verzwillingung beobachtet werden. Einige der Klinopyroxene kennzeichnet eine kräftige gelbe oder grünliche Eigenfarbe, die die Interferenzfarbe überlagert. **Biotit** liegt in Form von bis zu 0.4 cm großen Phänokristallen oder feinstverteilt in der Grundmasse vor. Sowohl in der Grundmasse als auch in Form von idiomorphen Phänokristallen (1-2 mm) tritt eine braune Hornblende bei der es sich wahrscheinlich um **Barkevikit** handelt. Die Kristalle haben einen ausgeprägten Pleochroismus und zeigen die typischen Spaltwinkel und Kopfschnitte. Die Interferenzfarbe wird von der kräftigen braunen Eigenfarbe überlagert. **Sanidin** bildet gelegentlich größere hypidiomorphe bis xenomorphe Einsprenglinge (2-3 mm) in der Grundmasse, die sich auf Grund von Zwillingbildung, perthitischer Entmischung oder auf Grund ihres optisch zweiachsigen Charakters vom Nephelin unterscheiden lassen. **Titanaugit** tritt meist in Form von 1-4 mm großen idiomorphen bis hypidiomorphen Phänokristallen in der Grundmasse aber auch in den poikilitischen Nephelinen auf. Die Kristalle zeigen einen deutlichen Zonarbau und bräunlich-graublaue Eigenfarbe. **Olivin** liegt in Form von vereinzelt xenomorph-gerundeten, bis zu 0.5 mm großen Einsprenglingen mit undulöser Auslöschung vor (Abb. 4.5 f). Es handelt sich dabei wahrscheinlich um Xenokristalle.

#### 4.2.1.1.2 Geochemie des silikatischen Intrusivstocks

Zur geochemischen Charakterisierung des silikatischen Intrusivstocks vom Cerro Sapo wurden 8 repräsentative Proben der oben beschriebenen Gesteinstypen ausgewählt (Tab. 4.2). Geochemische Analysen der anderen alkalinen Intrusivkörper des Ayopaya-Gebietes (Cerro San Cristóbal, Cerro Quenamari) sind in Tabelle 4.5 gegeben.

#### Hauptelemente

Geochemisch handelt es sich bei den untersuchten Proben vom Cerro Sapo (Tab. 4.2) um silikatarme und alkalireiche Intrusivgesteine. Der Gehalt an  $\text{SiO}_2$  liegt unter 54 Gew.%, bei den Ijolithen sogar unter 45 Gew.% (ultrabasisch). Der Gesamtgehalt an Alkalien ( $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ ) ist hoch und liegt zwischen 7 Gew.% bei den Ijolithen und bis zu 16 Gew.% bei den Foyaiten. Normative Nephelin-Gehalte bestätigen den silikat-untersättigten Charakter der Gesteine. Im TAS-Diagramm nach Wilson (1989) liegen die Proben aus dem Ayopaya-Gebiet, entsprechend ihrer mineralogischen Zusammensetzung überwiegend in den Feldern der nephelin-syenitischen Gesteine, bzw. im Ijolith-Feld.



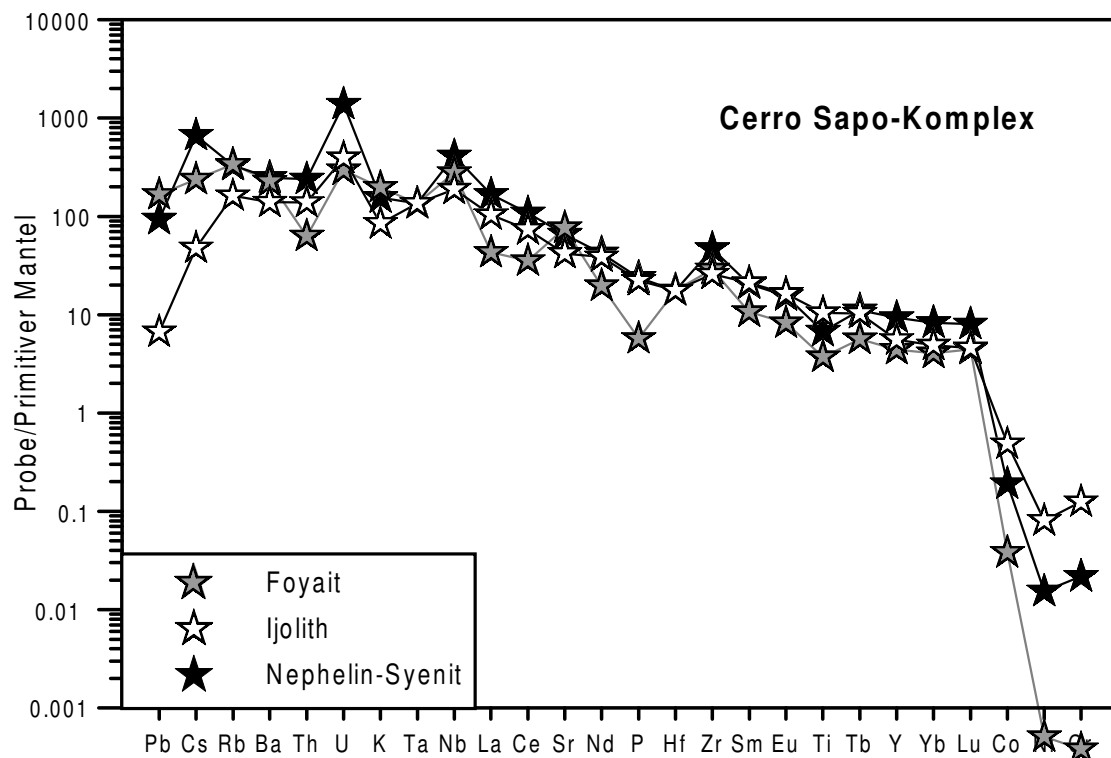
**Abb. 4.6:** Gesteine der silikatischen Intrusivstöcke der Ayopaya-Provinz im TAS-Diagramm nach Wilson (1989).

Die Gesteine des silikatischen Intrusivstockes vom Cerro Sapo sind durch hohe bis sehr hohe  $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnisse (z.T.  $>1$ ) gekennzeichnet und sind somit alkalisch bis peralkalin (Tab. 4.2). Die Daten in Tab. 4.2 spiegeln einen Na-reichen Magmatismus wider. Die silikatischen Intrusivgesteine sind ausschließlich *sodic* ( $\text{Na}_2\text{O} > \text{K}_2\text{O}$ ), auch im Sinne des strengereren Kriteriums von Le Bas et al. (1986) ( $\text{Na}_2\text{O}-2 > \text{K}_2\text{O}$ ). Durch den hohen Sodalith-Anteil zeigen die Proben neben hohen  $\text{Na}_2\text{O}$ -Gehalten (bis zu 9.2 Gew.%) auch ungewöhnlich hohe Gehalte an Chlor (bis zu 1 Gew.% Cl).

Der  $\text{TiO}_2$ -Gehalt der alkalischen Intrusivgesteine vom Cerro Sapo liegt bei den meisten Proben unter 1.5 Gew.%, lediglich die Ijolithe erreichen Werte um 2.4 Gew.%. Die Ijolithe spiegeln insgesamt die primitivste Zusammensetzung der silikatischen Intrusivgesteine vom Cerro Sapo wider. Sie haben die niedrigsten  $\text{SiO}_2$  Gehalte (um 44 Gew.%  $\text{SiO}_2$ , d.h. ultrabasisch) sowie die höchsten Mg- bzw. Ca-Gehalte (6-9 Gew.%  $\text{MgO}$ ,  $>10$  Gew.%  $\text{CaO}$ ). Die anderen Proben vom Cerro Sapo sind dagegen durch niedrige Magnesiumgehalte mit  $< 3$  Gew.%  $\text{MgO}$  bei den Nephelin-Syeniten bzw.  $< 1$  Gew.% bei den Foyaiten, gekennzeichnet.

### Spurenelemente

Die Proben vom Cerro Sapo sind in Tab. 4.2 durch hohe Gehalte an inkompatiblen Spurenelementen wie Sr (bis zu 1900 ppm), Ba (bis zu 1600 ppm), Zr (bis zu 490 ppm) und Nb (bis zu 270 ppm) sowie durch meist niedrige Gehalte an kompatiblen Spurenelementen, wie z.B. Cr, Ni oder Sc gekennzeichnet. Die verschiedenen Gesteinstypen des Intrusivstocks vom Cerro Sapo zeigen sehr ähnliche Spurenelement-Verteilungsmuster (Abb. 4.7), die durch eine starke Anreicherung an inkompatiblen Elementen wie Cs, Rb, Ba, Th, U, Nb, Sr und den Seltenen Erden gegenüber dem Primitiven Mantel gekennzeichnet sind.

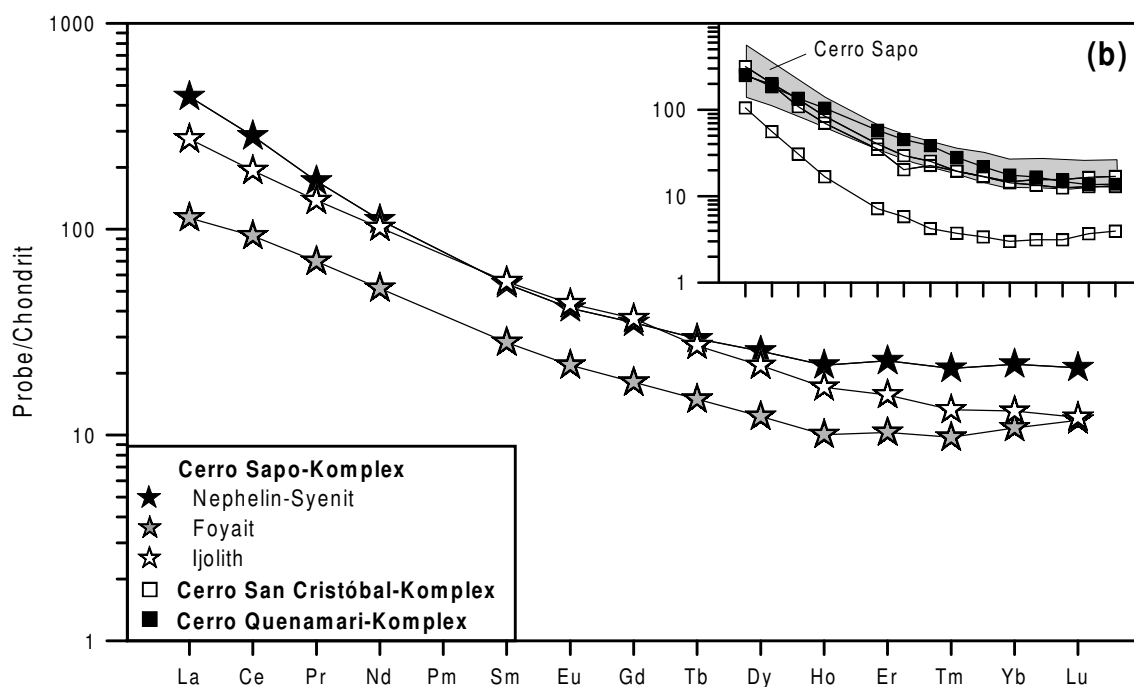


**Abb. 4.7:** Verteilung der Spurenelemente der silikatischen Intrusivgesteine des Cerro Sapo-Komplexes, normiert gegen den Primitiven Mantel nach McDonough & Sun (1995).

Im Spurenelement-Verteilungsmuster in Abb. 4.7 erkennt man relative hohe Gehalte bzw. positive Anomalien für U, Nb und Zr sowie leichte negative Anomalien für Ti und P. Insbesondere bei der Foyait-Probe können außerdem negative Anomalien für Th sowie relativ starke Anreicherungen von Nb und Sr gegenüber den Seltenen Erden beobachtet werden. Die Ijolithe zeigen entsprechend ihrer relativ primitiven Zusammensetzung die höchsten Werte für Cr (330 ppm), Ni (160 ppm) aber auch Sc (19 ppm) (Tab. 4.2).

### Verteilung des Seltenen Erden

Die Probensuite vom Cerro Sapo zeigt unabhängig von den verschiedenen Gesteinstypen sehr ähnliche SEE-Verteilungsmuster (Abb. 4.8). Die Proben kennzeichnet ein ausgeprägtes Plateau bei den Schweren Seltenen Erden sowie eine relativ starke Anreicherung an leichten Seltenen Erden. Das La/Yb-Verhältnis liefert Werte zwischen 15 und 31 (Tab. 4.2). Nephelin-Syenit und Ijolithe zeigen einen ähnlichen Grad der SEE-Anreicherung. Die niedrigeren SEE-Gehalte der Foyait-Probe können aus Problemen bei der ICP-MS-Analyse (z.B. unvollständiger Aufschluß) resultieren. La- und Ce-Werte von Foyaitproben (siehe Tab. 4.2), die mittels RFA gemessen wurden, zeigen im Vergleich dazu deutlich höhere Werte.



**Abb. 4.8:** (a) Selten-Erd Verteilungsmuster der silikatischen Intrusivgesteine des Cerro Sapo-Komplexes (b) Vergleich der Selten-Erd Verteilungsmuster des Cerro Sapo (graues Feld) mit den Intrusivgesteinen des Cerro San Cristóbal und Cerro Quenamari (Chondrit-Normierungsdaten nach Evensen, 1978).

Die SEE-Verteilungsmuster der silikatischen Intrusivgesteine vom Cerro Sapo-Komplex ähneln stark den Mustern vergleichbarer Gesteine vom Cerro San Cristóbal- und Cerro Quenamari-Komplex (Abb. 4.8). Hornblende-Syenite vom Cerro San Cristóbal zeigen dabei als einzige eine ausgeprägte negative Eu-Anomalie.

#### 4.2.1.2 Karbonatitischer Intrusivkörper

Nur knapp 100 m nordwestlich vom nephelin-syenitischen Intrusivstock des Cerro Sapo-Komplexes befindet sich ein kleiner karbonatitischer Intrusivkörper, der nach Balderrama (2003) auf einer Fläche von 300 x 900 m aufgeschlossen ist. Die Aufschlüsse liegen in sehr steilem Gelände auf einer Höhe zwischen 3600 und 3800 m NN und sind nur schwer zugänglich.

Bereits Ahlfeld fand bei seiner ersten Reise ins Ayopaya-Gebiet merkwürdige „Marmor“-Gerölle in den Ablagerungen des Khor-Mayu-Flusses, unmittelbar nördlich der heutigen Sodalithmine (Abb. 4.4) (Ahlfeld & Mosebach, 1935). Er interpretierte sie zunächst als kontaktmetamorphe Äquivalente von mesozoischen sedimentären Kalksteinen, z.B. der Copacabana-Formation (Kap. 2.2). Erst in den 60er Jahren re-interpretierte er sie als mögliche Karbonatite (Ahlfeld, 1966).

##### 4.2.1.2.1 Petrographie des karbonatitischen Intrusivkörpers

Der **karbonatitische Intrusivkörper** vom Cerro Sapo besteht überwiegend aus weißgrauem bis weißem, meist mittelkörnigem Karbonatit, der zu mehr als 80% aus Calcit zusammengesetzt ist. Es handelt sich somit um einen sövitischen Karbonatit.

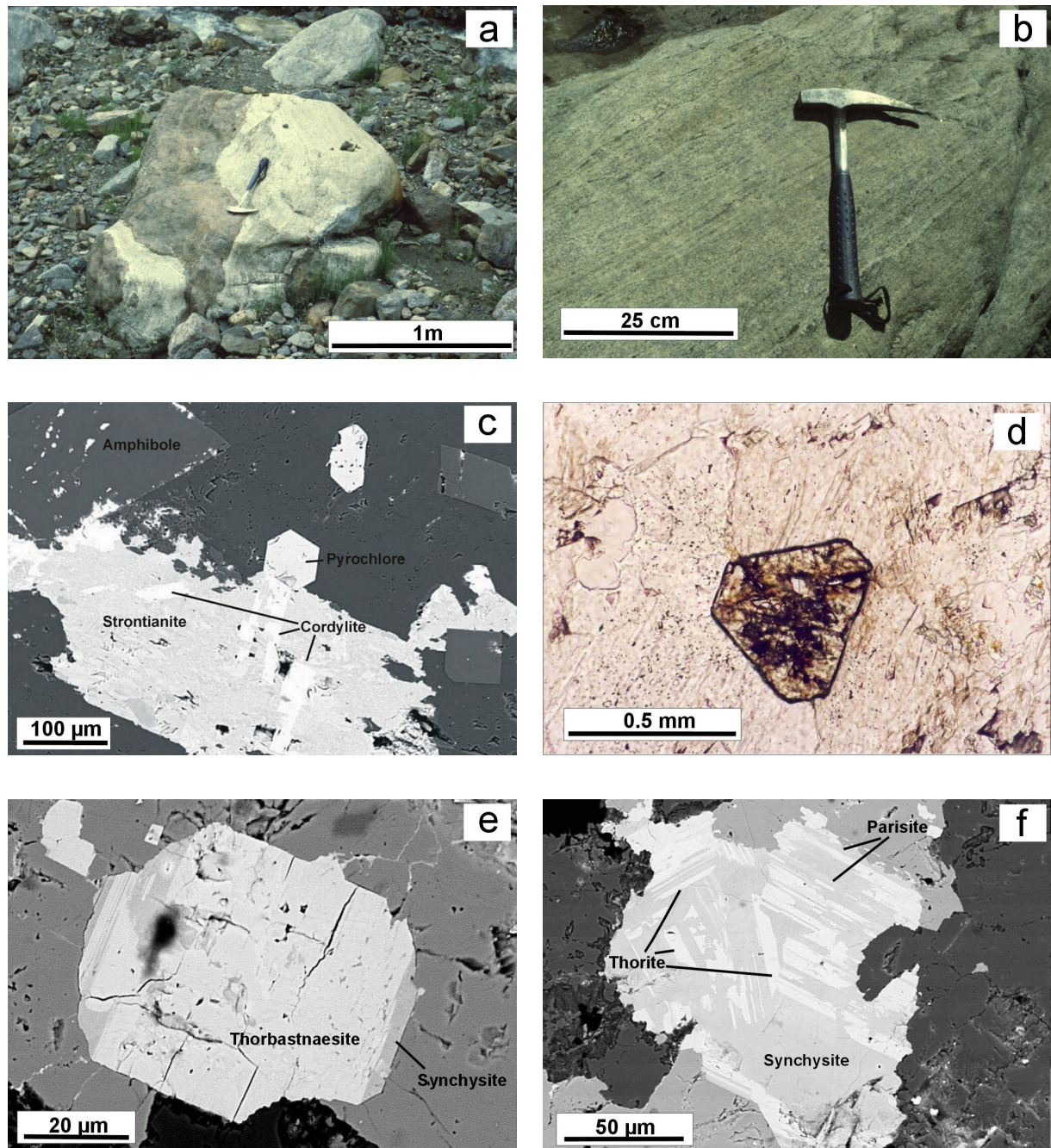
Der Intrusivkörper hat eine unregelmäßige Form und besteht aus einem komplexen System von Gängen und Lagergängen, die das sedimentäre Nebengestein durchsetzen und teilweise als isolierte Blöcke einschließen (Abb. 4.9a). Innerhalb des Sövit tritt parallel zu den Kontaktflächen ein engständiges Lagengefüge auf, das wahrscheinlich eine Fluidaltexur repräsentiert (Abb. 4.9b).

Neben dem dominanten Calcit handelt es sich bei den makroskopisch erkennbaren Mineralphasen um Einsprenglinge von Apatit, Pyrit, Klinopyroxen, Amphibol sowie < 1mm großen rundlichen schwarzen Pyrochlor-Kristallen. Die nicht-karbonatischen Mineralphasen sind meist sehr unregelmäßig verteilt und dem Fließgefüge entsprechend eingeregelt. Nach Ahlfeld & Mosebach (1935) treten innerhalb des Karbonatits bereichsweise zahlreiche, cm-mächtige Lagen und Gängchen aus violetter Fluorit auf.

Der karbonatitische Intrusivkörper vom Cerro Sapo wird weitläufig von zahlreichen kleinen, **ferrokarbonatitischen bis silicokarbonatitischen Gängchen und Linsen** (Abb. 4.4) begleitet. Die Karbonatitlinsen haben meist nur wenige Meter Durchmesser und treten bevorzugt auf typischen Schwächezone (z.B. Faltenscheitel, Schichtgrenzen) im gefalteten sedimentären Nebengestein auf. Sie besitzen meist eine charakteristische poröse, stark abreibende, rostbraune bis braune Verwitterungsoberfläche.

Beim sedimentären Nebengestein, das aus quarzitischem Sandsteinen und geschiefertem Tonsteinen besteht, kann im Kontaktbereich eine zum Teil starke metasomatische Umwandlung durch Karbonatisierung und Fenitisierung beobachtet werden. Die Gesteine erhalten dabei eine unregelmäßige grau-braune Färbung. Die Ausbreitung dieses Kontaktbereiches, der nach Balderrama (2003) distal in eine Hornfelszone übergeht, wurde nicht ermittelt.





**Abb. 4.9:** Fototafel: (a) Calciokarbonatit-Geröll aus dem Rio Khor-Mayu. Weißgrauer Karbonatit umfließt fenitisiertes und karbonatisiertes Nebengestein (b) Detailaufnahme des gleichen Blocks. Engständiges Fluidalgefüge im Calciokarbonatit, parallel zur Kontaktfläche (c) Detailaufnahme des Fluidalgefüges aus (b): Weiße Cordylith-Leisten  $\text{Ba}(\text{Ce},\text{La})(\text{CO}_3)\text{F}$  in Strontianit. Bei den idiomorphen Mineralphasen in der oberen Bildhälfte handelt es sich um Pyrochlor und Amphibol (BSE-Foto eines polierten Dünnschliffs) (d) Idiomorpher Pyrochlor in Calciokarbonatit (e) Thorbastnaesit  $\text{Th}(\text{Ca},\text{Ce})(\text{CO}_3)_2\text{F}_2 \cdot 3(\text{H}_2\text{O})$  in Verwachsung mit Synchysit-Ce  $\text{CaCe}(\text{CO}_3)_2\text{F}$  in einem ferrokarbonatitischen Gang (BSE-Foto eines polierten Dünnschliffs) (f) Synchysit-Ce in Verwachsung mit Parisit-Ce  $\text{Ca}(\text{Ce},\text{La})_2(\text{CO}_3)_3\text{F}_2$  und Thorit in Calciokarbonatit (BSE-Foto eines polierten Dünnschliffs)



Der Sövit zeigt im Dünnschliff eine equigranular-mittelkörnige, granoblastische Grundmasse aus Calcit. Dieser macht mehr als 85% des Gesamtgesteins aus. Die häufigsten Nebengemengteile sind Pyrit (2-5%), Apatit (1-5%), Strontianit (2-4%), Ankerit (1-3%), Amphibol (bis zu 1%) und Biotit (max. 2%). Alle anderen Mineralphasen wie Pyrochlor, Baryt, Diopsid, Zinkblende, Kupferkies, Magnetkies sowie eine Suite von seltenen, jedoch Karbonatit-typischen SEE-reichen Mineralen (siehe unten) treten nur akzessorisch auf.

Die charakteristische Lagentextur der Sövite entsteht durch Bänder, die reich sind an Strontianit sowie hydiomorphen bis idiomorphen Einsprenglingen bzw. Phänokristallen von Pyrochlor, Apatit, Amphibol und Pyrit (Abb. 4.9 c). Im Bereich dieser Bänderung tritt eine Mineralisation mit seltenen Sr-, Ba- und SEE-reichen Mineralen auf. Dabei handelt es sich hauptsächlich um Hydroxylkarbonate (z.B. Thorbastnaesit) und Fluorkarbonate der Synchronit-Gruppe (z.B. Synchronit, Parisit und Cordylit) sowie Phosphate (Churchit). Die genannten Minerale bilden zusammen meist komplexe Verwachsungen (Abb. 4.9 c, e, f), die im Strontianit oder auf Korngrenzen und in Zwickeln der größeren Calcitkristalle vorkommen.

Die Bestimmung dieser exotischen SEE- und Th-reichen Minerale erfolgte semiquantitativ mit einer Cameca SX-100 Mikrosonde am Institut für Mineralogie und Mineralische Rohstoffe der TU Clausthal. Die Messungen wurden bei 15-20 kV und 20 nA, bei Strahldurchmessern zwischen 5 und 20 µm, unter Verwendung von Mineralstandards und zertifizierten SEE-Glasstandards durchgeführt. Detaillierte und exakte quantitative Analysen der seltenen SEE-Minerale waren nicht Ziel der vorliegenden Arbeit.

**Pyrit** tritt in Form von auffälligen, bis zu 4 mm großen, würfeligen Kristallen in der Grundmasse des Calcitkarbonatits auf. Im Bereich der Bänderung erscheint er meist hypidiomorph und erreicht Korngrößen <100 µm. **Apatit** kommt z.T. in Form von bis zu 1 cm großen Leisten vor. Meist bildet er jedoch kleinere idiomorphe bis hypidiomorphe Phänokristalle <100 µm (z.T. mit typischen Kopfschnitten) innerhalb der Lagen in Abb. 4.9.b,c Lagen. Im Dünnschliff ist er leicht an Hand seiner niedrigen Interferenzfarbe zu erkennen. **Strontianit** bildet neben Calcit das häufigste Mineral im Bereich der Bänderung. Er liegt in Form von eingeregelter hypidiomorph-länglichen Kristallen vor, die Korngrößen bis zu 1 mm erreichen. Meist enthält er Einschlüsse SEE-reicher Minerale. Strontianit ist im Handstück farblos und lässt sich auch im Dünnschliff auf Grund seiner hohen Doppelbrechung kaum von Calcit unterscheiden. **Baryt** erscheint stets xenomorph auf Rissen und auf Kornrändern, selten als Gängchen. **Pyrochlor**  $(Ca,Na)_2(Nb_2O_6)(OH,F)$  bildet meist idiomorphe seltener hypidiomorphe Einzelkristalle, die feinstverteilt in der Grundmasse sowie in den Strontianit-reichen Bändern vorkommen. Die Größe der Kristalle liegt zwischen 40 und 300 µm (Abb. 4.9 b, c). Der Pyrochlor ist in den Karbonatiten leicht an seiner dunklen Färbung und seines isotropen Verhaltens erkennbar. **Cordylit**  $Ba(Ce,La)(CO_3)F$  tritt in Form von max. 100 µm großen hypidiomorphen Leisten in Verbindung mit Strontianit auf. Mit der Mikrosonde wurden SEE-Gehalte bis 40 Gew.% ermittelt, wobei Ce stets dominiert. **Synchronit-Ce**  $CaCe(CO_3)_2F$  und **Parisit-Ce**  $Ca(Ce,La)_2(CO_3)_3F_2$  bilden zumeist komplexe lamellare Verwachsungen (Abb. 4.9e, f), - oft zusammen mit Th-reichen Mineralphasen wie Thorbastnaesit oder Thorit. Solche Kristallverwachsungen kommen in Zwickeln größerer Calcitkristalle, aber auch auf Gängchen zusammen mit Baryt und Apatit vor. Die Mischkristalle erreichen Größen zwischen <5 und 100 µm. **Thorbastnaesit**  $Th(Ca,Ce)(CO_3)_2F_2 \cdot 3H_2O$  liegt auch in Form von bis zu 40 µm großen fast idiomorphen Kristallen vor (Abb. 4.9 e). **Churchit**  $(Dy,Gd)(PO_4) \cdot 2H_2O$  bildet 5-7 µm große xenomorphe Körnchen, die eng mit Apatit assoziiert sind.

In den assoziierten **ferrokarbonatitischen Gängen** treten neben Calcit vermehrt andere Karbonatminerale wie Ankerit und Siderit auf. Die Gänge sind durchsetzt mit Nestern und Gängchen von feinkörnigem xenomorphem Feldspat, bei dem man selten noch eine einfache Verzwillingung erkennen kann. Daneben zeigen die Ferrokarbonatite z.T. hohe Gehalte an Zinkblende, Strontianit und Pyrit, sowie Fe-hydroxiden. In den karbonatitischen Gängen treten neben den oben genannten SEE-reichen Mineralen vermehrt Th-reiche Mineralphasen auf (Abb. 4.9e).

#### 4.2.1.2.2 *Geochemie des karbonatitischen Intrusivkörpers*

Die geochemischen Daten einiger repräsentativer Proben des karbonatitischen Intrusivkörpers des Cerro Sapo-Komplexes finden sich in Tab. 4.3. Diese umfasst drei Sövite, die den eigentlichen Intrusivkörper charakterisieren, sowie assoziierte karbonatitische bzw. silico-karbonatitische Gänge. Als Vergleich ist in Tab. 4.4 ein sövitischer Karbonatit vom Cerro San Cristóbal gegeben.

#### **Geochemische Klassifikation**

Entsprechend ihrer mineralogischen Zusammensetzung plotten die sövitischen Proben des Intrusivkörpers vom Cerro Sapo zusammen mit der Sövit-Probe vom Cerro San Cristóbal im Calciokarbonatit-Feld von Abb. 4.3. Die assoziierten karbonatitischen Gänge liegen im Bereich von eisenreichen Calciokarbonatiten bzw. Ferrokarbonatiten, siliziumreiche Proben (I38, I53b) im Magnesiokarbonatit-Feld. Die Verteilung in Abb. 4.10 spiegelt jedoch nicht die Karbonatzusammensetzung dieser Proben wider, da die MgO-, CaO- und FeO-Gehalte stark durch die beteiligten Silikatphasen (z.B. Biotit) beeinflusst werden.

#### **Hauptelemente**

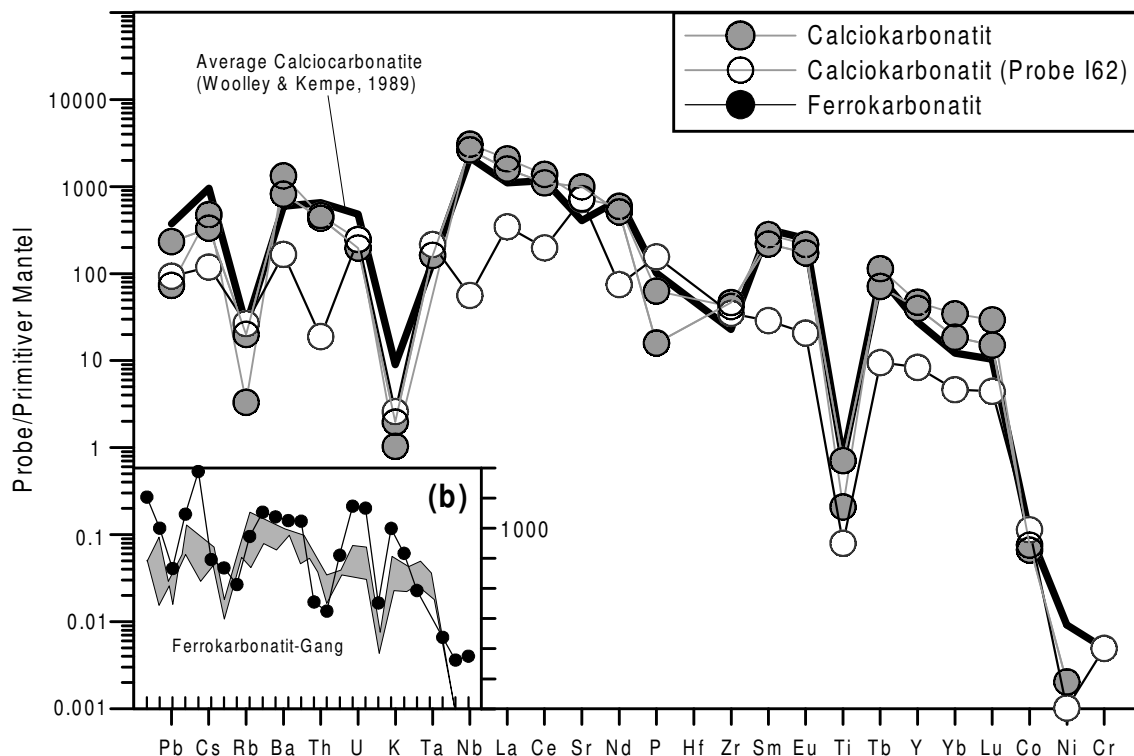
Die **Calciokarbonatite** vom Cerro Sapo sind durch sehr niedrige Gehalte an  $\text{SiO}_2$  (<2.5 Gew.%),  $\text{TiO}_2$  (<0.2 Gew.%) sowie  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (<0.2 Gew.%) gekennzeichnet (Tab. 4.3). Es handelt sich um fast reine Karbonatgesteine. Die sehr hohen CaO-Gehalte (47-51 Gew.%) ergeben zusammen mit dem gemessenen  $\text{CO}_2$  einen Calcit-Anteil am Gesamtgestein von >86 Gew.%. Dabei kann eine starke Beteiligung anderer Karbonatphasen, wie z.B. Ankerit auf Grund der niedrigen Gehalte an MgO (<1.5 Gew.%) und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (<5 Gew.%) ausgeschlossen werden. Ein großer Teil des Eisens ist dabei bereits an Pyrit gebunden (s.o.). Obwohl kaum magmatische Silikatphasen wie Feldspäte oder Nephelin in den Calciokarbonatiten vorkommen sind die  $\text{Na}_2\text{O}$ -Gehalte, auch im Vergleich zu den  $\text{K}_2\text{O}$ -Gehalten (<0.1 Gew.%), relativ hoch (bis zu 0.65 Gew.%  $\text{Na}_2\text{O}$ ). Durch die hohen Alkaliegehalte, im Vergleich zu  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , sind die Calciokarbonatite peralkalin ( $[\text{Na} + \text{K}]/\text{Al} > 1$ ). Die hohen  $\text{P}_2\text{O}_5$ - und F-Werte (bis zu 3.2 Gew.%  $\text{P}_2\text{O}_5$ , 0.32 Gew.% F) spiegeln den hohen Apatit-Anteil in einigen Proben wider. Im Gegensatz zu den silikatischen Intrusivgesteinen vom Cerro Sapo sind die F-Gehalte der Calciokarbonatite immer deutlich höher als die Cl-Gehalte (max. 0.017 Gew.%).

Die **ferrokarbonatitischen Gänge** (z.B. Probe I 123 in Tab. 4.3) zeigen deutlich höhere Silizium-, Aluminium- und Kalium-Gehalte (6.4 Gew.%  $\text{SiO}_2$ , 1.4 Gew.%  $\text{K}_2\text{O}$ ), die aus der stärkeren Beteiligung von Silikatmineralen, wie z.B. Feldspat, resultieren. Der stärkere Anteil anderer Karbonatminerale, v.a. Ankerit, spiegelt sich in den deutlich höheren Eisen- und Magnesium-Gehalten wider (14.6 Gew.%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 6.2 Gew.%  $\text{MgO}$ ).

Die Calciokarbonatit-Probe vom **Cerro San Cristóbal-Komplex** zeigt bei den Hauptelementen eine ähnliche Zusammensetzung wie die Cerro Sapo-Proben, allerdings mit niedrigeren Phosphor-Gehalten (0.1 Gew.%  $\text{P}_2\text{O}_5$ ).

### Spurenelemente

Trotz ihrer einheitlichen geochemischen Zusammensetzung bei den Hauptelementen zeigen die **Calciokarbonatite vom Cerro Sapo** sehr variable Spurenelement-Verteilungsmuster (Abb. 4.10). Einige der Calciokarbonatite zeigen Karbonatit-typische Anreicherungen an Elementen wie Sr (2 Gew.%), Y (200 ppm), Nb (2000 ppm), Ba (8800 ppm) und leichten Seltenen Erden. Bei Probe I62 kann dagegen lediglich eine starke Anreicherung an Sr (17000 ppm) beobachtet werden, während die anderen Werte (s.o.) im Bereich der silikatischen Intrusivgesteine des Cerro Sapo-Komplexes liegen. Die Karbonatite des Intrusivkörpers sind durch sehr niedrige Gehalte an kompatiblen Spurenelementen wie z.B. Cr (<20 ppm), Ni (<4 ppm) oder Sc (< 5 ppm) gekennzeichnet.



**Abb. 4.10:** Spurenelement-Verteilung des karbonatitischen Intrusivkörpers vom Cerro Sapo, normiert gegen den Primitiven Mantel nach McDonough & Sun (1995), im Vergleich zum durchschnittlichen Calciokarbonatit nach Woolley & Kempe (1989). (b) Spurenelement-Verteilung eines Ferrokarbonatit-Ganges (I123) im Vergleich zu den Calciokarbonatiten (graues Feld).

Das Spurenelement-Verteilungsmuster der meisten Calciokarbonatite in Abb. 4.10 entspricht weitgehend dem eines durchschnittlichen Calciokarbonatits nach Woolley & Kempe (1989). Es ist charakterisiert durch hohe Anreicherung bzw. positive Anomalien für Cs, Ba, Th, U, vor allem aber Nb, den Seltenen Erden und Sr. Die stärkste Anreicherung (3000-fach gegenüber dem Primitiven Mantel) kann dabei für Niob beobachtet werden. Typisch für Karbonatite (siehe z.B. Nelson et al., 1988; Woolley & Kempe, 1989) sind auch die relativen Verarmungen bzw. negativen Anomalien für Rb, K, P, Zr, Hf sowie Ti. Die Werte für K und Ti liegen dabei im Bereich des Primitiven Mantels oder niedriger. Probe I62 zeigt ein abweichendes Verteilungsmuster mit deutlich geringeren Gehalten an Th (2 ppm), Nb (37 ppm) und den Seltenen Erden (Tab. 4.3).

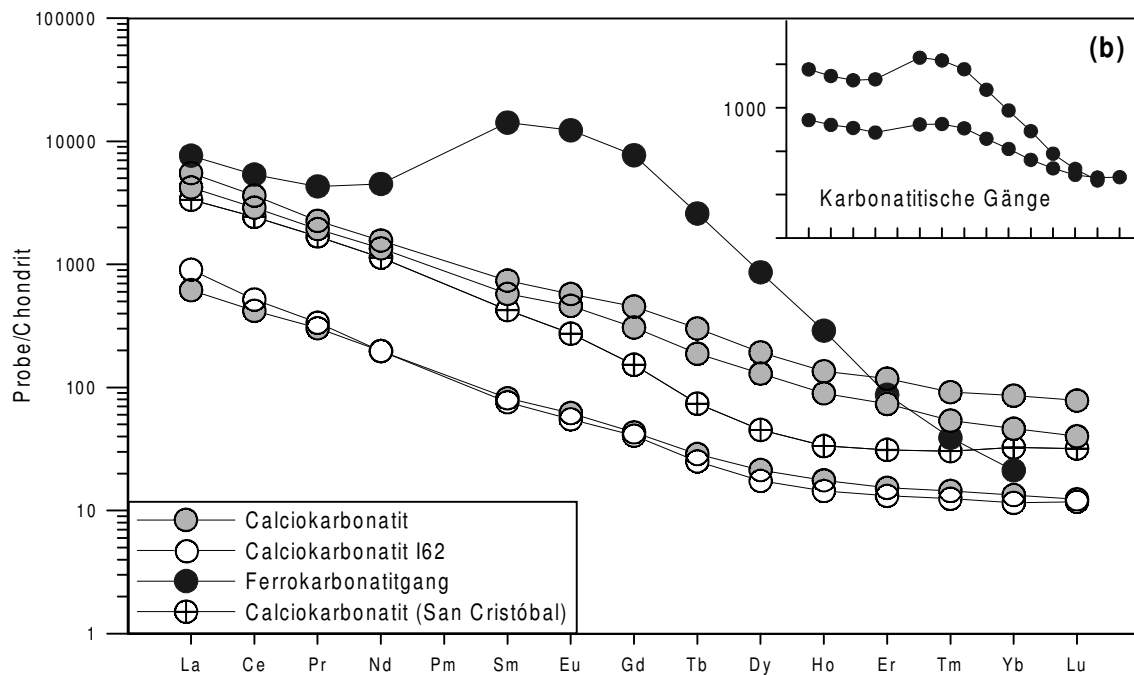
Die mit dem Intrusivkörper assoziierten **ferrokarbonatitischen Gänge** (Abb. 4.10b) zeigen z.T. ungewöhnlich starke Anreicherungen an Zn (18000 ppm), Sr (3.2 Gew.%), Zr (1050 ppm), Y (630 ppm), Pb (1600 ppm), Th (6000 ppm) und den mittleren Seltenen Erden (Tab. 4.3). Th ist dabei achtzigtausendfach gegenüber dem Primitiven Mantel angereichert. Im Vergleich zum Intrusivkörper kann man bei den ferrokarbonatitischen Gängen deutlich höhere Gehalte an kompatiblen Spurenelementen wie Cr (bis 480 ppm) oder Ni (> 100 ppm) beobachten.

### Verteilung der Seltenen Erden

Die **Calciokarbonatite vom Cerro Sapo** zeigen trotz der z.T. starken Unterschiede bei den meisten Spurenelementen annähernd parallele SEE-Verteilungsmuster. Die Kurven in Abb. 4.11 zeigen bei den Calciokarbonatiten einen relativ flachen Verlauf ( $\text{La/Yb}_N$  zwischen 60 und 90) mit einem deutlichen Plateau bei den schweren Seltenen Erden. Das Verteilungsmuster ähnelt sehr dem der nephelin-syenitischen Intrusivgesteine vom Cerro Sapo (Kap. 4.2.1.1), zeigt jedoch eine deutlich stärkere relative Anreicherung im Bereich der leichten Seltenen Erden. Auffällig ist, dass sich die Calciokarbonatite stark im Grad der absoluten SEE-Anreicherung unterscheiden. Einige Proben erreichen z.B. bis zu 1400 ppm La und bis zu 2300 ppm Ce. Der Gesamtgehalt an Seltenen Erden kann für den Calciokarbonatit bis zu 0.5 Gew.% REE. Andere Proben, z.B. I63, zeigen dagegen SEE-Gehalte im Bereich der nephelin-syenitischen Gesteine (Tab. 4.2).

Die assoziierten **ferrokarbonatitischen Gänge** zeigen ein sehr ungewöhnliches SEE-Verteilungsmuster mit sehr starken Anreicherungen bei den mittleren Seltenen Erden („Katzenbuckel-artig“) (Abb. 4.11 b). Mit Gehalten von bis zu 2100 ppm Nd, 2200 ppm Sm und 1600 ppm Eu sind die mittleren Seltenen Erden um den Faktor 10 000 gegenüber dem Primitiven Mantel angereichert. Der Gesamtgehalt an Seltenen Erden erreicht bis zu 1.3 Gew.%.

Die Calciokarbonatit-Probe vom **Cerro San Cristóbal-Komplex** (Tab. 4.5) zeigt im Vergleich zu den Proben vom Cerro Sapo ein abweichendes SEE Muster (Abb. 4.11) mit einer deutlicheren Fraktionierung zwischen den leichten und schweren Seltenen Erden. Das  $\text{La/Yb}_N$ -Verhältnis liegt mit einem Wert von 152 jedoch im Bereich der Cerro Sapo-Proben.



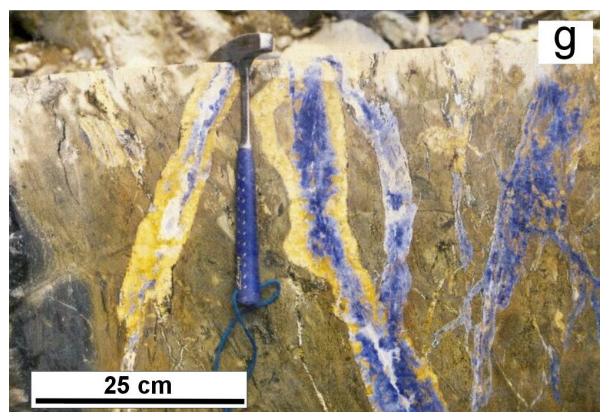
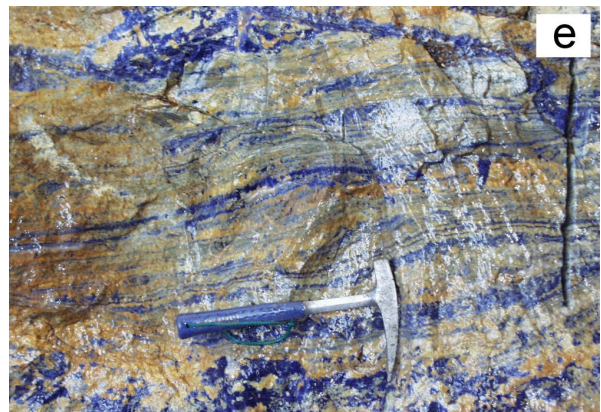
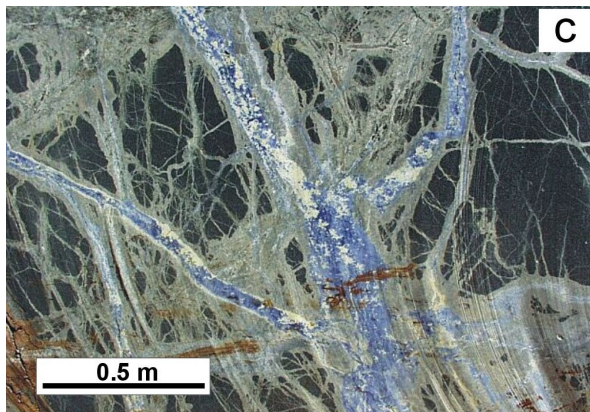
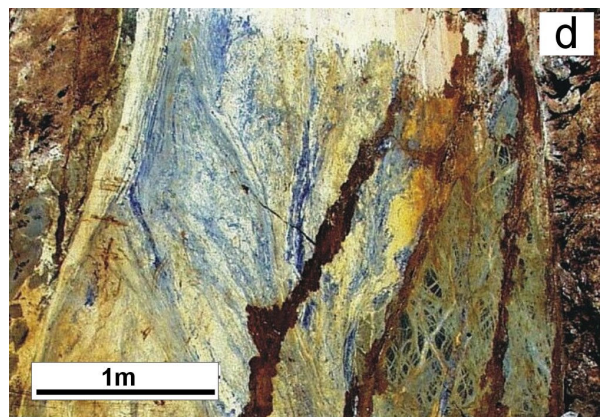
**Abb. 4.11:** Verteilung der Seltenen Erden für Proben des karbonatitischen Intrusivkörpers vom Cerro Sapo, normiert gegen Chondrit nach Evensen et al. (1978). (b) SEE-Verteilung assoziierter karbonatitischer Gänge im Vergleich zum Intrusivkörper (graues Feld).

#### 4.2.1.3 Sodalith-Ankerit-Baryt-Gang

Der nephelin-syenitische Intrusivstock vom Cerro Sapo und das sedimentäre Nebengestein werden auf einer Höhe von ca. 3500 m NN von einem mehrere Meter mächtigen und mindestens 3 km langen Sodalith-Ankerit-Baryt-Gang geschnitten. Der Gang streicht NW-SE, parallel zum Andenstreichen und fällt steil ( $>70^\circ$ ) nach NE ein. Er bildet meist deutliche Geländestufen aus, so dass sich sein Verlauf über weite Strecken leicht verfolgen lässt (Abb. 4.12a). Weitere kleine gangartige Vorkommen mit gleicher Zusammensetzung treten im Gipfelbereich des Cerro Sapo sowie in südöstlicher Verlängerung des Hauptganges auf (Abb. 4.4). Der Hauptgang gabelt sich mehrfach in Einzelgänge auf, die Blöcke des Nebengesteins einschließen und sich später wieder vereinigen. Durch diese Nebengesteinsmittel erreicht der Gang eine Mächtigkeit von 8-9 m (Abb. 4.12b). Die Mächtigkeit der eigentlichen Sodalith-Ankerit-Baryt-Mineralisation liegt bei max. 5 m. Der Gang ist in seiner mineralogischen und geochemischen Zusammensetzung sowie seiner Textur sehr inhomogen aufgebaut (siehe unten).

Der Sodalith-Ankerit-Baryt-Gang des Cerro Sapo-Komplexes ist sowohl wissenschaftlich durch seine exotische Mineralparagenese als auch durch sein äußeres Erscheinungsbild mit dem massenhaften Auftreten von tief-dunkelblauem Sodalith faszinierend und spektakulär. Das Vorkommen ist in seiner Ausprägung und seinem Auftreten weltweit einzigartig.







Durch den sehr schönen Farbkontrast zwischen weiß oder gelblich gefärbtem Ankerit und tiefblauem Sodalith, sowie die sehr variable Textur (Abb. 4.12, 4.5c) eignen sich die Gesteine des Ganges zur Verwendung als Schmuck- und Ornamentstein. Der Sodalith vom Cerro Sapo wird zur Zeit von einer italienischen Natursteinfirma im Kleinbergbau gewonnen. Dadurch ist der Hauptgang im Bereich der Sodalith Mine hervorragend aufgeschlossen (Abb. 4.12). Der Sodalith-Ankerit-Baryt-Gang vom Cerro Sapo wurde Ende der 20er Jahre des letzten Jahrhunderts von Friedrich Ahlfeld wiederentdeckt und als Pegmatit interpretiert (Ahlfeld & Mosebach, 1935).

#### 4.2.1.3.1 *Petrographie des Sodalith-Ankerit-Baryt-Ganges*

Die drei Hauptkomponenten sind innerhalb des Ganges sehr unregelmäßig verteilt. Im Bereich der Mine treten vor allem Sodalith und Ankerit auf. In den distalen Bereichen nimmt der Gehalt an Baryt dagegen deutlich zu.

Das interne Gefüge des Sodalith-Ankerit-Baryt-Ganges ist sehr inhomogen (Abb. 4.12c-g). Der Kontaktbereich zum Nephelin-Syenit ist durch eine feinlamierte Bänderung aus Sodalith und Ankerit gekennzeichnet (Abb. 4.12e). In dieser Zone kann man z.T. schlierige, „marmorkuchen-artige“ Fließgefüge (Abb. 4.12d, f) beobachten, die wohl verschiedene Materialschübe innerhalb des Ganges widerspiegeln. Daneben treten nahezu monomineralische Bereiche, von z.T. mehreren Metern Durchmesser auf, die von feinen Adern und Gängchen oder Nestern der jeweils anderen Hauptkomponenten durchsetzt sind (Abb. 4.5c). Die dominanten Mineralphasen zeigen hier meist ein granular-gleichkörniges, richtungsloses Gefüge. Sodalith-dominierte Bereiche sind dabei meist mittel- bis grobkörnig. Einzelne idiomorphe Sodalithkristalle erreichen Größen bis zu 10 cm (pegmatitisch).

Bereichsweise tritt innerhalb des Ganges eine linsige oder gangartige Sulfidvererzung aus Zinkblende, Bleiglanz, Pyrit und Kupferkies auf. Diese Erzmineralphasen (v.a. Zinkblende) erscheinen auch in Form von mm-großen, hypidiomorphen bis idiomorphen Einzelkristallen auf Korngrenzen oder dispers als Einschlüsse in Sodalithkristallen. Ahlfeld & Mosebach (1935) beschreiben außerdem das Auftreten von Gediengen Gold in stark verwitterten Bereichen des Ganges.

---

**Abb. 4.12:** Fototafel: (a) Blick auf den Sodalith-Ankerit-Baryt-Gang in Streichrichtung nach NW (b) Blick auf den Abbau in 3500 m NN. Die Mächtigkeit des Ganges beträgt hier ca. 8 m (c) Sodalith-Ankerit-Stockwerk im Nephelin-Syenit. Sodalith (blau), Ankerit (gelb) (d) Fließgefüge im Sodalith-Ankerit-Baryt-Gang (e) Engständiges Lagengefüge aus Sodalith (dunkelblau) und Ankerit (gelb) im Kontaktbereich des Ganges belegt rhythmische Kristallisation. Im oberen Teil des Bildes erkennt man eine Fließbrekzie mit angularen Ankerit-Bruchstücken in Sodalith-Matrix (f) Fließgefüge mit schlierigen Texturen. In der linken Bildhälfte erkennt man einen sehr scharfen, intrusiven Kontakt zum Nephelin-Syenit (g) Sodalith-Ankerit-Gang im sedimentären Nebengestein. In der linken Bildhälfte erkennt man einen Baryt-reichen Gang (weiß). Das Nebengestein erscheint stark aufgehellt.

Innerhalb des Nebengesteins kann man ein z.T. intensives Stockwerk beobachten. Sodalith und Ankerit aber auch Baryt treten hier in Form von mm- bis zu 10er cm-breiten Gängen auf, wobei die Kristallisationsfolge der beteiligten Hauptkomponenten von Gang zu Gang variiert (Abb. 4.12 c, g). Der Kontakt ist in der Regel sehr scharf ausgebildet (z.B. Abb. 4.12f) oder ist durch eine dünne Aufhellungszone im Nebengestein gekennzeichnet (Abb. 4.12c). Vor allem im sedimentären Nebengestein sowie bei kleineren Nebengesteinseinschlüssen kann oft eine intensive Pyritisierung beobachtet werden.

**Sodalith** ist in frischem Zustand leicht an seiner kräftig-blauen bis dunkelblauen Farbe zu erkennen. Stark verwitterte Proben zeigen dagegen eine deutliche Aufhellung (blassblau bis grau). Bei hydrothermaler Überprägung sowie teilweise auch im Kontakt zu Ankerit kann eine Umwandlung in feinkörnige, weiße Aggregate (Zeolithe) festgestellt werden. Der **Ankerit** erscheint im frischen Zustand weiß bis grünlich-weiß, nimmt jedoch an der Oberfläche schnell eine gelbe Verwitterungsfarbe an. **Baryt** erscheint weißlich oder transparent-„zuckerkörnig“ mit Kristalldurchmessern von 1-2 mm. In dem kleineren Gangvorkommen am Gipfelgrat des Cerro Sapo bildet der Baryt die Hauptphase und liegt in Form von transparenten, grobkörnigen, xenomorphen Kristallen vor.

Eine Gesamtabschätzung der Mengenverhältnisse der drei Hauptkomponenten des Ganges ist auf Grund der unregelmäßigen Verteilung sehr schwierig. Sodalith und Ankerit kommen etwa zu gleichen Anteilen vor und machen in den aufgeschlossenen Bereichen etwa 80% des Gesamtgesteins aus. Baryt tritt dagegen deutlich zurück und erreicht nach eigener Abschätzung maximal 15%. Die unregelmäßig verteilten Nebengemengteile (siehe unten) bilden die restlichen 5%.

Neben Ankerit bildet gelbbrauner bis graubrauner **Siderit** die häufigste Karbonatphase. Er erscheint meist in Form von cm-großen, linsigen Körpern oder mm-breiten Gängchen im Sodalith. Auf Grund der großen Ähnlichkeit zum dominanten Ankerit lässt er sich makroskopisch jedoch kaum von diesem unterscheiden. Der Anteil von Siderit am Gesamtgestein liegt bei mindestens 2-3%, ist jedoch wahrscheinlich deutlich höher. **Calcit** tritt nur untergeordnet auf sekundären Gängchen und Rissen im Gestein auf.

In hydrothermal überprägten Gangbereichen, die meistens durch eine intensive Grünfärbung gekennzeichnet sind, treten neben Quarz z.T. auch Bänder und Gierlanden von feinkörnigen Erzmineralphasen (v.a. Zinkblende) auf. Der Sodalith ist dann meist völlig in weiße **Natrolith**-Aggregate umgewandelt. Einzelne mm-breite hydrothermale Quarzgänge können auch in anderen Bereichen des Ganges beobachtet werden.

Im Dünnschliff erkennt man in allen Gangbereichen z.T. mm- bis  $\mu$ m-große Nester und Gängchen aus Na-reichem Feldspat und Amphibol. Größere Sodalith-Kristalle zeigen  $\mu$ m-große Einschlüsse aus Alkalifeldspat, Nephelin, Diopsid und Amphibol.



### Strontium-, Thorium und SEE-reiche Mineralphasen

Gebunden an calcitgefüllte Mikrorisse und Gängchen sowie auf Korngrenzen tritt innerhalb des Sodalith-Ankerit-Baryt-Ganges eine exotische, Karbonatit-typische Mineralisation aus Sr-, Th- und SEE-reichen Mineralphasen auf. Die Bestimmung dieser Minerale erfolgte mit einer Cameca SX-100 Mikrosonde am Institut für Mineralogie und Mineralische Rohstoffe der TU Clausthal. Die Messungen wurden bei 15-20 kV und 20 nA bei Strahldurchmessern zwischen 5 und 20 µm durchgeführt, unter Verwendung von Mineralstandards (Apatit, Wollastonit, Albit, Sr-Sulfat) und zertifizierten SEE-Glasstandards.

Quantitative Analysen solcher Minerale sind mit der Mikrosonde sehr aufwendig und schwierig. Es handelt sich zumeist um Karbonatminerale mit komplizierten chemischen Zusammensetzungen bzw. um komplexe Mineralverwachsungen von oft geringer Korngröße (<5 µm). Die Suite der im Gang auftretenden Sr-, Th- und SEE-reichen Minerale ist sehr vielseitig, so dass bisher erst ein Teil identifiziert werden konnte. Eine vollständige, quantitative Analyse der Sr-, Th-, SEE-führenden Mineralparagenese war jedoch nicht Ziel der vorliegenden Arbeit. Die Identifikation der im Folgenden beschriebenen Mineralphasen erfolgte durch semi-quantitative Analysen sowie den Vergleich mit Literaturwerten.

Typisch für die Mineralparagenese des Sodalith-Ankerit-Baryt-Ganges sind die sehr hohen Sr-Gehalte der auftretenden Mineralphasen. Neben **Strontianit** sind das vor allem Sr-reiche Phosphate wie **Strontiumapatit**  $(\text{Sr,Ca})_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH,F})$ , **Goyazit**  $\text{SrAl}(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$  und **Daquingshanit-Ce**  $(\text{Sr,Ca,Ba})_3(\text{Ce,Lu})(\text{PO}_4)(\text{CO}_3)_3 \cdot (\text{OH,F})_x$ , aber auch Karbonate wie **Carbocernait**  $(\text{Sr,Ce,Ba,Ca})(\text{Ca,Na})(\text{CO}_3)$  und **McKelveyit**  $\text{Na}(\text{Ba,Sr})_3\text{Ca}(\text{Nd,Ce,Lu})(\text{CO}_3)_6$  und Sr-reiche Zeolithe (**Bellbergit**). Sehr häufig treten Sr-reiche SEE-Hydroxylkarbonate auf, die ungewöhnlich hohe Gehalte an Th (bis zu 19 Gew.%) aufweisen. Auf Grund der Elementverhältnisse handelt es sich dabei möglicherweise um eine neue Varietät von **Ancylit-(Ce)**  $\text{SrCe}(\text{CO}_3)_2(\text{OH}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ , wobei das Th einen Teil des Ce substituiert (Ancylit-(Th)?). **Strontianit** zeigt zumeist deutliche Gehalte an CaO (um 8 Gew.%) und BaO (um 6 Gew.%) sowie in einigen Fällen auch an SEE (bis zu 2 Gew.%) und  $\text{ThO}_2$  (1-3 Gew.%). **Daquingshanit** hat SEE-Gehalte > 20 Gew.% und tritt in Verbindung mit Strontianit auf. Dagegen tritt **Goyazit** vor allem auf Rissen im Sodalith auf. Es handelt sich dabei um ein typisches SEE-Verwitterungsmineral (z.B. Wall & Mariano, 1996).

#### 4.2.1.3.2 Geochemie des Sodalith-Ankerit-Ganges

Durch seine stark inhomogene Zusammensetzung ist es sehr schwierig repräsentative Proben für den Sodalith-Ankerit-Baryt-Gang zu gewinnen. Bei den Proben AY11, AY12 (Tab. 4.4) handelt es sich um zwei jeweils ca. 10 cm lange Bohrkernstücke aus dem Bereich der Abbaufont, die in Annäherung die typische Zusammensetzung des Ganges im Bereich der Sodalith-Mine widerspiegeln. Probe AY24 (Tab. 4.4) stammt aus einer hydrothermal alterierten Gangzone. AY25 repräsentiert eine monomineralische Sodalith-Probe mit typisch granularem Gefüge. Außerdem wurden zwei ferrokarbonatitische Gänge (I22, I23) beprobt, die in Zusammenhang mit dem Sodalithvorkommen am Gipfelgrat des Cerro Sapo auftreten (Abb. 4.4). Baryt-reiche Proben wurden nicht analysiert.

### Hauptelemente

Bei allen chemisch untersuchten Proben vom Sodalith-Ankerit-Baryt-Gang (auch den Ferrokarbonatiten) handelt es sich um karbonatisch-silikatische Mischgesteine (Tab. 4.4). Da der Karbonat-Anteil bei allen Proben (bis auf AY25) gegenüber dem Silikat-Anteil überwiegt, handelt es sich per definitionem (Le Maitre et al., 1989) um Karbonatite (unter Voraussetzung der cogenetischen Bildung beider Phasen). Die geochemische Klassifikation als Ferrokarbonatite in Abb. 4.3 spiegelt die ankeritische Zusammensetzung der Karbonatphase des Ganges wider. Die beteiligten Silikatphasen haben kaum Einfluss auf das Verhältnis der CaO-, MgO- und FeO-Werte in diesem Diagramm.

Sodalith (AY25), als eine der Hauptkomponenten des Ganges ist durch hohe Gehalte an Na<sub>2</sub>O (> 24 Gew.) und Cl (4.6 Gew.%) sowie ein niedriges SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Verhältnis gekennzeichnet (Tab. 4.4). Die Sodalith-führenden Gangphasen sind dadurch in der Regel *sodic* (Na<sub>2</sub>O > K<sub>2</sub>O) und peralkalin ([Na + K]/Al > 1). Die K<sub>2</sub>O-Gehalte sind innerhalb des Ganges sehr niedrig und liegen zum Teil unter 0.2 Gew.%. Die assoziierten ferrokarbonatitischen Gänge sind dagegen *potassic* und erreichen Werte um 2 Gew.% K<sub>2</sub>O.

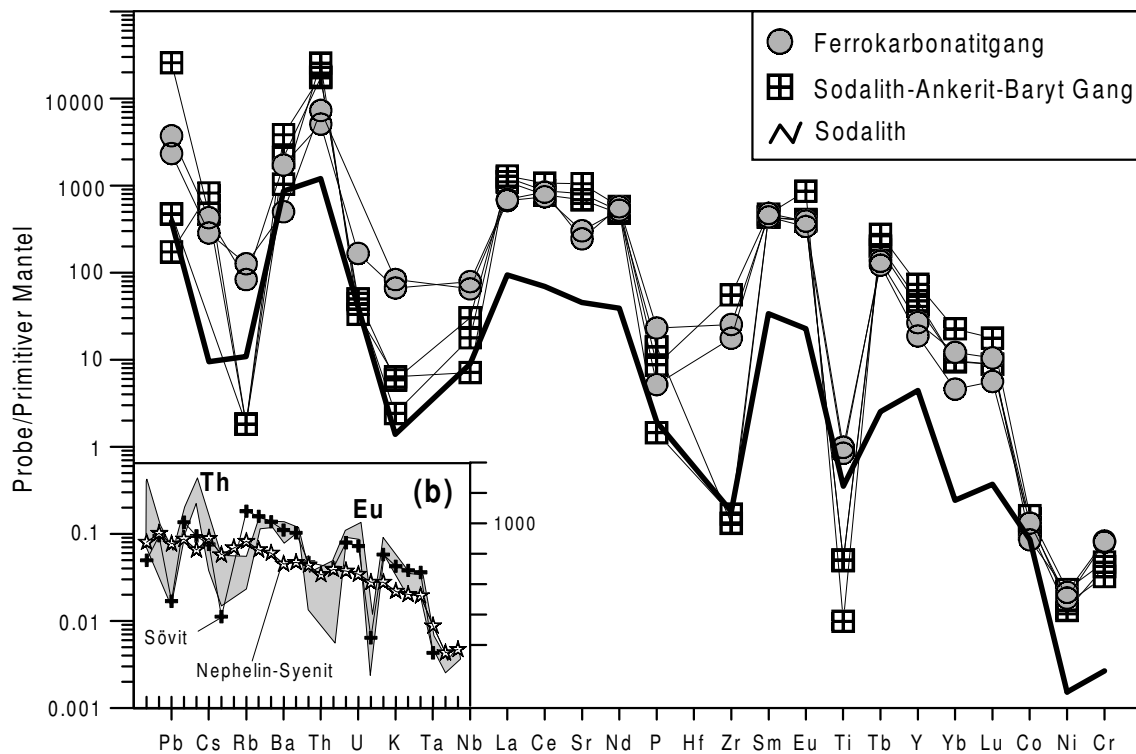
Die teilweise niedrigen Gesamtgehalte der Proben bei den klassischen Hauptkomponenten in Tab. 4.4 resultieren aus dem hohen Anteil an Nebenelementen wie Sr und Ba, die z.T. im Prozentbereich auftreten.

Insgesamt spiegelt der Sodalith-Ankerit-Baryt-Gang ein karbonatitisches System wider, das im Vergleich zu den anderen Karbonatitvorkommen im Ayopaya-Gebiet sehr reich an Alkalien (Na<sub>2</sub>O, BaO) und Chlor ist.

### Spurenelemente

Die Gesteine des Sodalith-Ankerit-Baryt-Ganges (siehe Tab. 4.4) zeigen starke Anreicherungen an einigen inkompatiblen Spurenelementen wie Sr (bis 1.9 Gew.%), Ba (bis 2 Gew.%), Th (2000 ppm) und den Seltenen Erden (siehe unten). Die hydrothermal alterierte Probe (AY24) ist außerdem durch hohe Gehalte an Pb (2600 ppm) und Zn (6700 ppm) gekennzeichnet. Die Sodalith-Probe (AY25) in Tab. 4.4 zeigt bei den meisten Spurenelementen sehr niedrige Werte bzw. Werte unterhalb der Nachweisgrenze. Auffällig sind die hohen Gehalte für Br (300 ppm), aber auch Ga (50 ppm).

Trotz der sehr inhomogenen mineralogischen Zusammensetzung haben die meisten Proben vom Sodalith-Ankerit-Baryt-Gang sehr ähnliche, Karbonatit-typische Spurenelement-Verteilungsmuster (Abb. 4.13). Diese sind neben den oben genannten Anreicherungen, vor allem durch charakteristische negative Anomalien (z.B. Nelson et al. 1988) für Rb, K, U, P, Zr und Ti gekennzeichnet (Abb. 4.13). Die Spurenelement-Verteilungsmuster in Abb. 4.13 zeigen stark variierende Gehalte für Pb, die wahrscheinlich aus einer unterschiedlich starken hydrothermalen Sulfidvererzung resultieren. Die Ferrokarbonatite kennzeichnen durch ihre Feldspatkomponente deutlich höhere Werte für Rb und K. Th ist in allen untersuchten Proben des Sodalith-Ankerit-Baryt-Ganges sehr stark angereichert (z.T. 10000-fach gegenüber dem Primitiven Mantel).



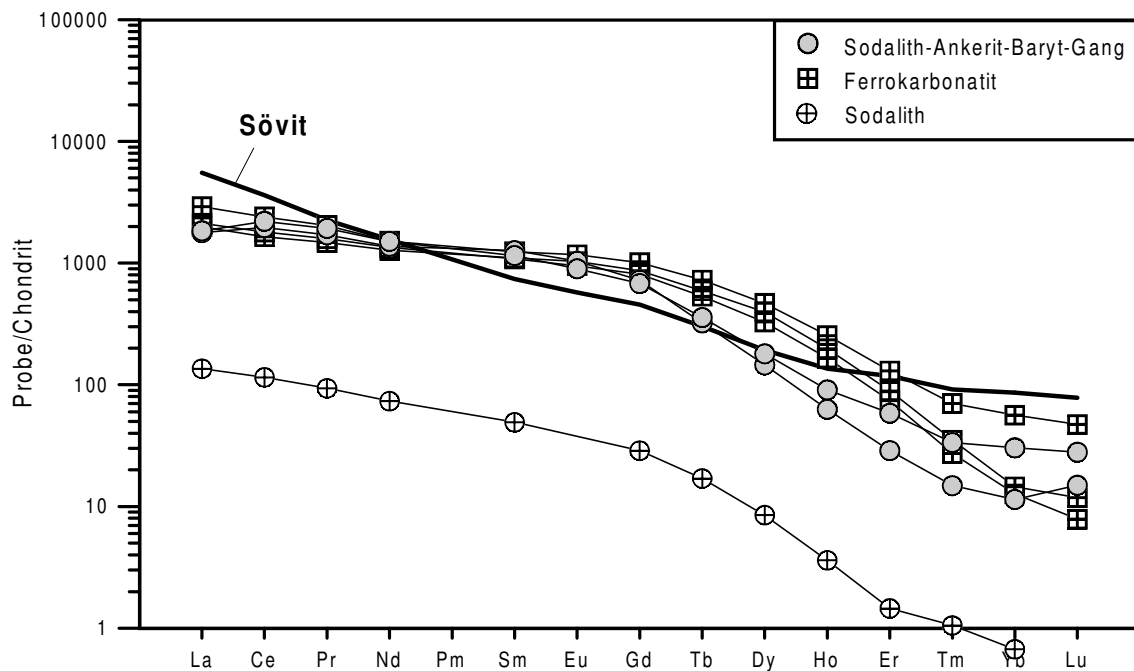
**Abb. 4.13:** Spurenelement-Verteilung von Proben des Sodalith-Ankerit-Baryt-Ganges, normiert gegen den Primitiven Mantel nach McDonough & Sun (1995) (b) Vergleich des Sodalith-Ankerit-Baryt-Ganges (graues Feld) mit Söviten und Nephelin-Syeniten vom Cerro Sapo-Komplex.

Eine starke Anreicherung an Nb, wie sie für die Söviten (und Ferrokarbonatite) des benachbarten karbonatitischen Intrusivkörpers beobachtet werden kann, tritt bei den Proben des Sodalith-Ankerit-Baryt-Ganges nicht auf. Die Werte liegen unter 50 ppm Nb und sind damit niedriger als die der Nephelin-Syenite vom Cerro Sapo (Tab. 4.2).

Bei den Ferrokarbonatiten des Ganges erkennt man in Abb. 4.13 im Vergleich zu den Seltenen Erden eine leichte negative Sr-Anomalie. Die niedrigen Zr-Gehalte der Sodalith-Ankerit-Bohrkerne resultieren wahrscheinlich aus analytischen Problemen, d.h. dem unvollständigen Aufschluss von Zirkon. Die Titangehalte der Proben vom Sodalith-Ankerit-Baryt-Gang sind sehr niedrig (<0,2 Gew.%  $\text{TiO}_2$ ) und liegen im Bereich der Mantelwerte oder darunter.

### Verteilung der Seltenen Erden

Die untersuchten Proben aus dem Sodalith-Ankerit-Baryt-Gang sind durch eine starke Anreicherung an Seltenen Erden gekennzeichnet. Der Gesamtgehalt an Seltenen Erden im Gang beträgt bis zu 0,4 Gew.% SEE, wobei die leichten und mittleren Seltenen Erden um einen 2000-fachen Faktor gegenüber dem Primitiven Mantel angereichert sind. Die Sodalith-Ankerit-Proben aus dem Gang und die assoziierten Ferrokarbonatite zeigen ähnliche, fast identische SEE-Verteilungsmuster (Abb. 4.14). Diese sind gekennzeichnet durch einen sehr flachen, fast horizontalen Kurvenverlauf zwischen den mittleren und leichten Seltenen Erden sowie einen steilen Verlauf zwischen den mittleren und schweren Seltenen Erden.



**Abb. 4.14:** Chondrit-normierte SEE-Verteilung der Proben aus dem Sodalith-Ankerit-Baryt-Gang sowie assoziierter ferrokarbonatitischer Gänge im Vergleich zu einem Sövit vom Cerro Sapo (Normierungsfaktoren nach Evensen et al., 1978).

Das SEE-Verteilungsmuster der Proben aus dem Sodalith-Ankerit-Baryt-Gang unterscheidet sich deutlich vom dem der Sövitte des karbonatitischen Intrusivkörpers vom Cerro Sapo (Abb. 4.14) und ist durch im Durchschnitt höhere  $\text{La/Yb}_N$ -Verhältnisse um 160 charakterisiert (Tab. 4.4). Die Sodalith-Probe zeigt gegenüber den anderen Proben vom Gang zwar eine deutlich geringe Anreicherung an Seltenen Erden jedoch einen nahezu parallelen Verlauf der Verteilungskurve. Die stark unterschiedlichen Gehalte bestätigen die Beobachtung, dass die Mineralisation mit SEE-reichen Mineralphasen vor allem auf Rissen oder sekundären Gängchen auftritt.

#### 4.2.2 Cerro San Cristóbal-Komplex

Der alkaline Intrusivkomplex vom Cerro San Cristóbal tritt nur wenige km NW des Cerro Sapo auf (Abb. 4.1; 4.4). Er hat eine längliche Form und ist auf ca. 2 km<sup>2</sup> in der Gipfelregion des Cerro San Cristobal (4350 m NN) aufgeschlossen.

Der Komplex und seine Umgebung wurden bisher noch nicht detailliert geologisch untersucht oder kartiert. Er liegt sehr abgelegen und ist nur sehr schwer zugänglich. Im Zuge der Geländearbeiten erfolgte lediglich eine kursorische Beprobung. Der Komplex von San Cristóbal stellt eine ähnliche alkaline magmatische Gesteinsassoziation wie der Cerro Sapo-Komplex mit nephelin-syenitischen Intrusivgesteinen sowie einem assoziierten karbonatitischen Intrusivkörper dar (Abb. 4.4). Die Suite der silikatischen Intrusivgesteine umfasst Nephelin-Syenit, Foyait sowie Hornblende-Syenit. Die Gesteine weisen äußerlich sowie in Hinblick auf ihre petrographische Zusammensetzung eine sehr große Ähnlichkeit zu den Cerro Sapo-Proben auf. Im Gegensatz zum Cerro Sapo tritt allerdings deutlich weniger

Sodalith auf. Die Größe des assoziierten karbonatitischen Intrusivkörpers, der SW des Nephelin-Syenit-Stockes auftritt (Abb. 4.4), ist unbekannt. Die entnommene Probe I127b (Tab. 4.5) hat eine calciokarbonatitische bzw. sövitische Zusammensetzung.

Geochemisch repräsentieren die silikatischen Intrusivgesteine vom Cerro San Cristobal im Vergleich zu den Proben vom Cerro Sapo einen höheren Fraktionierungsgrad, u.a. mit größeren Gehalten an  $\text{SiO}_2$  (>53 Gew.%), aber auch geringeren  $\text{TiO}_2$ -Gehalten (0.18-0.96 Gew.%). Die Proben vom Cerro San Cristóbal zeigen ähnlich hohe Gehalte an Alkalien (> 10 Gew.%  $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ ), jedoch eine höheres  $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ -Verhältnis (>0.67) und eine geringere Alkalinität (Tab. 4.2, 4.5).

Auch das SEE-Verteilungsmuster der silikatischen Intrusivgesteine vom San Cristóbal (Abb. 4.8 b) ähnelt stark dem der Proben vom Cerro Sapo, es zeigt jedoch eine stärkere Anreicherung bei den leichten Seltenen Erden. Bei den Hornblende-Syeniten kann eine leichte negative Eu-Anomalie beobachtet werden. Die Karbonatitprobe zeigt im Vergleich zu den Calciokarbonatiten vom Cerro Sapo (Abb. 4.11) eine stärkere Fraktionierung bei den mittleren und schweren Seltenen Erden.

#### 4.2.3 Cerro Quenamari-Komplex

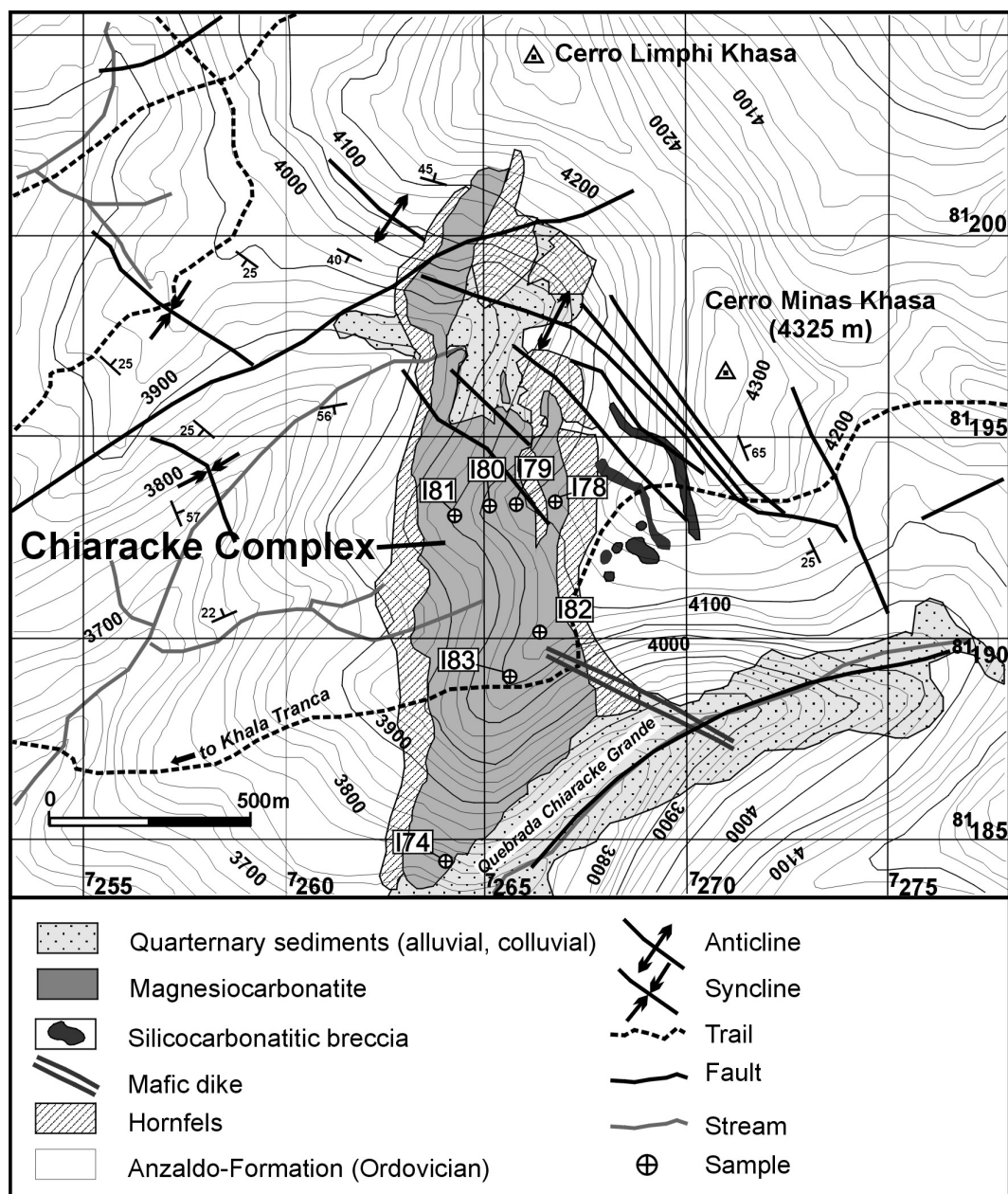
Die Quenamari-Kette bildet einen bis zu 4500 m hohen, NW-SE streichenden Höhenzug westlich der Synklinale von Morochata. In ihrer Gipfelregion treten mehrere kleine sowie ein größerer Intrusivkörper (ca. 5 km<sup>2</sup>) auf (Abb. 4.1), die weithin sichtbare Felsmassive mit bis zu 80 m hohen Steilwänden bilden. Auch der Alkaligesteinskomplex vom Cerro Quenamari ist geologisch bisher kaum untersucht (außer Ahlfeld, 1966). Im Rahmen unseres Projektes wurde der Gesteinskomplex von einem bolivianischen Diplomanden (Conde, 2003) kartiert.

Nach Ahlfeld (1966) handelt es sich bei den auftretenden Gesteinen überwiegend um Foyaite und Ijolithe/Urthite, die z.T. große Ähnlichkeit mit den Gesteinen vom Cerro Sapo und San Cristóbal aufweisen. Sodalith tritt allerdings nur untergeordnet auf. Charakteristisch für die Quenamari-Gesteine sind hohe Gehalte an barkevikitischer Hornblende und Analcim. Conde (2003) dagegen beschreibt die Gesteine vom Cerro Quenamari als nephelin-syenitische bis foyaite Intrusivbrekzien. Nach Conde (2003) treten im Bereich des Quenamari-Komplexes auch karbonatitische Intrusivkörper sowie Karbonatit-Gänge auf. Die Zusammensetzung der Karbonatite wurde jedoch nicht untersucht.

Die magmatische Gesteinssuite des Cerro Quenamari wurde bisher nicht geochemisch untersucht. Im Zuge der eigenen Geländearbeiten wurde ein ca. 4 km weiter NE gelegener 15 m mächtiger, NW-SE streichender Lagergang beprobt. Es handelt sich dabei um einen Nephelin-Monzosyenit (Theralith), mit 30-40% Alkalifeldspat, 15-20% Plagioklas, 10-12% Barkevit, 8-10% Diopsid, 6-8% Analcim sowie 6-7% Nephelin. Die geochemischen Daten dieser Probe sind in Tab. 4.5 gegeben. Demnach ist das Gestein wie auch die Proben vom Cerro Sapo oder San Cristóbal silikat-untersättigt, alkalisch und *sodic* mit charakteristischen Anreicherungen an inkompatiblen Spurenelementen (u.a. SEE). Das SEE-Verteilungsmuster (Abb. 4.8) ähnelt stark dem der anderen silikatischen Intrusivkörper aus Ayopaya.

#### 4.2.4 Karbonatit-Intrusion von Chiaracke

Der Karbonatit von Chiaracke wurde im Zuge einer Explorationskampagne der Firma *Billiton Exploration* in den Jahren 1996-1997 entdeckt und von Matos (2000) erstmals beschrieben. Der Intrusivkörper liegt etwa 10 km NW von Independencia, auf der Westseite der *Serrania de Palca* (Abb. 4.1), wo er auf einer Fläche von ca. 2 km<sup>2</sup> in Höhen zwischen 3900 und 4100 m NN aufgeschlossen ist (Abb. 4.16 a). Er kann über einen Fußweg von der ca. 3 km weiter westlich gelegenen Ortschaft Khala Tranca aus erreicht werden. Das Karbonatitvorkommen von Chiaracke wurde während eines zweitägigen Geländeaufenthaltes untersucht und cursorisch beprobt. Anschließend wurden der Intrusivkörper und sein Umfeld von einem bolivianischen Studenten im Rahmen einer Diplomarbeit kartiert (Lima, 2003) (Abb. 4.15).



**Abb. 4.15:** Geologische Übersichtskarte des Karbonatit-Komplexes von Chiaracke nach Lima (2003).

Der Intrusivkörper hat eine längliche, in N-S Richtung gestreckte Form. Er wird im Süden von einer NE-SW streichenden Störung begrenzt, die in einem alten Gletschertal (*Quebrada Chiaracke Grande*, Abb. 4.15) verläuft. Der Karbonatit ist hier in einer steilen ca. 40 m hohen, stark zerklüfteten Felswand aufgeschlossen (Abb. 4.16b). Stark verwitterte und Mn-reiche Karbonatitblöcke am Talboden sind auf Grund ihrer dunklen Färbung und unregelmäßigen Form namensgebend für die Lokalität. „Chiaracke“ bedeutet in der Aimará-Sprache so viel wie „schwarze Leute“. Im Norden ist der Intrusivkörper teilweise durch subrezente Hangrutschungen verschüttet (Abb. 4.15).

Matos (2000) unterteilt den Intrusivkörper in einen westlichen Ferrokarbonatitblock und einen östlichen Magnesiokarbonatit (Beforsit). Dieser Befund konnte jedoch an Hand unserer geochemischen Daten nicht bestätigt werden. Nach geochemischer Klassifikation (Abb. 4.3) hat der Intrusivkörper von Chiaracke eine überwiegend magnesiokarbonatitische Zusammensetzung, wobei Dolomit die dominante Karbonatphase bildet. Lediglich eine stark verwitterte, Mn-reiche Probe (I83, Tab. 4.5) hat eine ferrokarbonatitische Zusammensetzung. Die Karbonatit-Intrusion wird weitläufig von zahlreichen, oft nur wenige Meter großen Gängen und Linsen von ferro- bis silicokarbonatitischer Zusammensetzung sowie von Phlogopit-reichen Brekzienkörpern begleitet (Abb. 4.15).

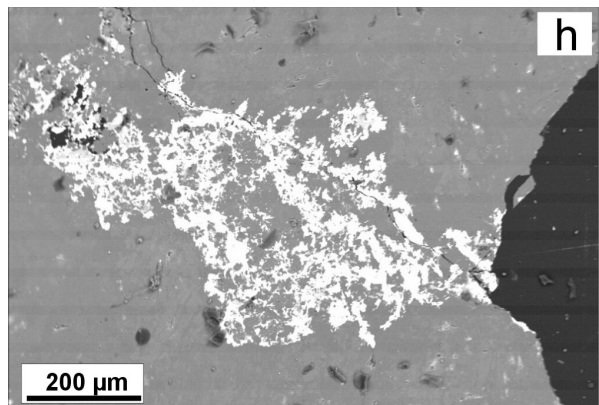
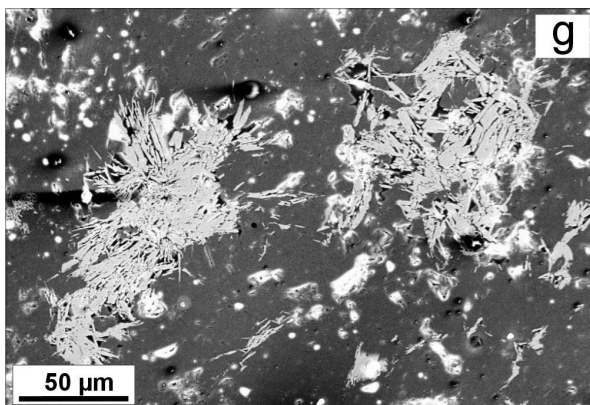
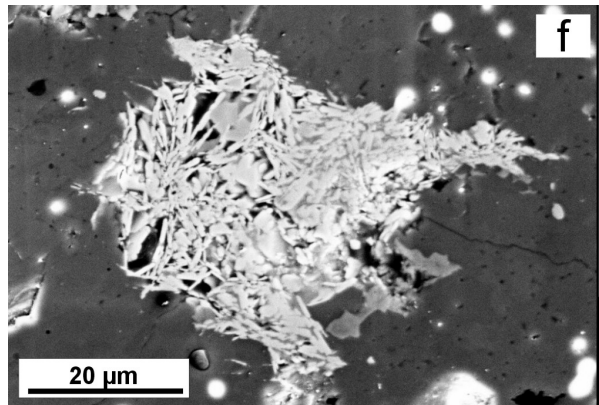
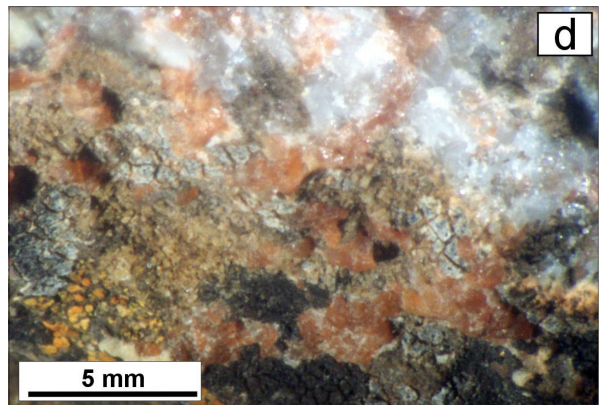
Das Nebengestein bilden Quarzite und geschieferte Tonsteine, die nach Matos (2000) der ordovizischen Anzaldo-Formation zugerechnet werden. Matos (2000) und Lima (2003) beschreiben eine schwache Fenitisierung im Bereich der Kontaktzone, die vor allem durch die metasomatische Neubildung von Albit und Ägirin gekennzeichnet ist.

Im Intrusivkörper dominiert eine NW-SE streichende, teilweise engständige Klüftung, die durch Verfärbungen mit Fe- bzw. Mn-Hydroxiden oder von sekundären Calcit ausfällungen nachgezeichnet wird. Sie folgt in ihrem Streichen der tektonischen Hauptrichtung im Ayopaya-Gebiet und resultiert wahrscheinlich aus der deformativen Beanspruchung des Karbonatits im Zuge der andinen Orogenese. In einigen Aufschlüssen tritt außerdem eine intensive, engständige Lineation auf, die von Lima (2000) als Fluidaltextur interpretiert wurde (Abb. 4.16c).

#### 4.2.4.1 Petrographie der Karbonatite

Bei den Karbonatiten von Chiaracke handelt es sich überwiegend um hellbraune bis weißgraue, seltener braune Gesteine. Sie sind meist mittelkörnig bis feinkörnig (z.T. rekristallisiert) und haben ein richtungslos massiges, granoblastisches Gefüge. Seltener tritt ein porphyrisches Gefüge mit größeren Dolomit-Phänokristallen auf. Charakteristisch für die Chiaracke-Karbonatite sind z.T. mm-große, violett oder orange gefärbte Mineralaggregate aus Fluorit bzw. SEE-Mineralen, die sowohl dispers im Gestein, als auch auf Klüften auftreten (Abb. 4.16 d, e). Die Gesteine sind in einigen Bereichen der Intrusion von einem engständigen Netz aus Calcit-verheilten Klüften und feinen silikatischen Gängchen (aus Quarz/Feldspat) durchsetzt.







Der Intrusivkörper von Chiaracke besteht zu mehr als 95 % aus Karbonatmineralen. Seine Zusammensetzung ist nicht homogen. Neben dem dominanten Dolomit treten stark variierende Gehalte an Calcit, Ankerit, Siderit und Magnesit auf. Diese bilden fleckige Bereiche, Lagen und Gänge oder Kluftfüllungen innerhalb des Dolomits. Ihre Verteilung im Pluton wurde nicht untersucht (Lima 2003). Calcit erscheint zusätzlich auch disseminiert in der dolomitischen Grundmasse. Magnesit- und Siderit-reiche Karbonatit-Typen sind durch ein braungelbe Färbung gekennzeichnet.

Untergeordnet und sehr unregelmäßig verteilt treten als weitere Mineralphasen Strontianit, Apatit, Fluorit, Baryt sowie nach Matos (2000) auch Aragonit, Rhodochrosit ( $\text{MnCO}_3$ ), Whiterit ( $\text{BaCO}_3$ ) und Smithsonit ( $\text{ZnCO}_3$ ) auf. Mit Ausnahme von Zinkblende sind Erzminerale wie Pyrit, Magnetit und Bleiglanz nur Akzessorien.

An Silikatmineralen treten Kalifeldspat, Diopsid und Ägrin-Augit auf. Sie bilden Nester und feine Gängchen im Karbonatit oder kommen dispers in der Grundmasse vor. Daneben sind Gänge mit hydrothermalelem Quarz weit verbreitet.

### SEE-Mineralie

Innerhalb des Intrusivkörpers von Chiaracke tritt eine karbonatit-typische Mineralisation aus exotischen SEE-reichen Mineralen auf. Diese besteht vor allem aus Bastnäsit  $(\text{Ce,Lu})(\text{CO}_3)\text{F}$  und Monazit  $(\text{Ce,Lu})\text{PO}_4$ . Feinkörnige Aggregate beider Minerale lassen sich im Dünnschliff kaum unterscheiden. Ihre Bestimmung erfolgte mit der Mikrosonde (s.u.).

**Bastnäsit** bildet in einigen Proben mm-große orangefarbene Mineralaggregate, die meist zusammen mit violetter Fluorit auf Klüften, aber auch in der Grundmasse des Karbonatits (Abb. 4.16 d, e) vorkommen. In den meisten Proben erscheint Bastnäsit jedoch disseminiert oder auf Mikrorissen im Gestein, wo er Nester aus feinst-körnigen Bastnäsitnadeln bildet (Abb. 4.16 f, g). Im Handstück sind solche Bereiche meist durch eine intensive Braunfärbung gekennzeichnet

Die Zusammensetzung der Bastnäsite aus Chiaracke wurde an polierten Dünnschliffen mit einer Cameca SX-100 Mikrosonde am Institut für Mineralogie und Mineralische Rohstoffe der TU Clausthal untersucht. Er ist reich an leichten SEE, wobei der Ce-Gehalt (um 30 Gew.%  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ ) immer deutlich höher ist als der La-Gehalt (18-23 Gew.%  $\text{La}_2\text{O}_3$ ). Im Prozentbereich kommen  $\text{CaO}$ ,  $\text{SrO}$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  und  $\text{ThO}_2$  vor. Die Messungen erfolgten semiquantitativ bei 15-20 kV, 20 nA und einem Strahldurchmesser von 5-20  $\mu\text{m}$  unter Verwendung von zertifizierten Mineralstandards und SEE-Glasstandards.

---

**Abb. 4.16:** (a) Blick auf den Südteil des Chiaracke-Karbonatits auf 4100 m NN. Der Karbonatit erscheint hier dunkelgrau-braun (Blickrichtung nach SE) (b) ca. 40 m hohe Felswand aus Karbonatit. Nordflanke der *Quebrada Chiaracke Grande* in Abb. 4.15 (c) Engständige Lineation im Magnesiokarbonatit, gedeutet als Fluidaltextur nach Lima (2003) (d) Handstück mit orange-farbigem Bastnäsit oder Monazit (e) Orangener Bastnäsit o. Monazit mit gelblichen SEE-Sekundärmineralen und violetter Fluorit (f) BSE-Foto mit Bastnäsit-Nest in Magnesiokarbonatit (g) BSE-Foto mit Bastnäsit-Nadeln in magnesiokarbonatitscher Matrix (h) Gängchen mit Monazitmikrokristall-Aggregaten in magnesitischem Karbonatit.

**Monazit** tritt gegenüber Bastnäsit deutlich zurück. Er erscheint meist in Form von idiomorphen Mikrokristallen auf Mikrorissen im Karbonatit oder xenomorph in mm-breiten, wahrscheinlich hydrothermalen Gängen zusammen mit Strontianit, Apatit und Baryt. Auch beim Monazit aus Chiaracke bildet Ce die wichtigste SEE Komponente (30 Gew.%  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ ). Neben La (ca. 13 Gew.%  $\text{La}_2\text{O}_3$ ) und Nb (ca. 12 Gew.%  $\text{Nb}_2\text{O}_3$ ) enthält er auch Th (bis zu 4 Gew.%  $\text{ThO}_2$ ) und akzessorisch SrO und CaO. Die Mikrosondenmessungen erfolgten unter den gleichen Bedingungen wie für Bastnäsit (s.o.).

Neben Bastnäsit und Monazit treten vor allem auf Klüften SEE-führende Minerale der **Crandallit-Gruppe** auf, die typische Verwitterungsprodukte von primären oder hydrothermalen SEE-Mineralen repräsentieren (Mariano, 1989). Es handelt sich dabei um **Florencit**  $(\text{La,Ce})\text{Al}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$  und **Goyazit**  $\text{SrAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_5 \cdot (\text{H}_2\text{O})$ , die in Chiaracke zusammen mit Fluorit, Baryt und Strontianit vorkommen. Beide Minerale haben eine gelbliche bis bräunliche Eigenfarbe und sind im Dünnschliff, durch ihre vergleichsweise niedrigen Interferenzfarben ( $\Delta = 0.010\text{-}0.025$ ) in der Karbonatmatrix leicht zu erkennen.

#### 4.2.4.2 Geochemie der Karbonatite

Zur geochemischen Charakterisierung des Chiaracke-Komplexes wurden acht repräsentative Karbonatitproben sowie zwei Phlogopit-Brekzien ausgewählt (Tab. 4.6). Zur Lage der Probenahmeplätze siehe Abb. 4.15.

##### Hauptelemente

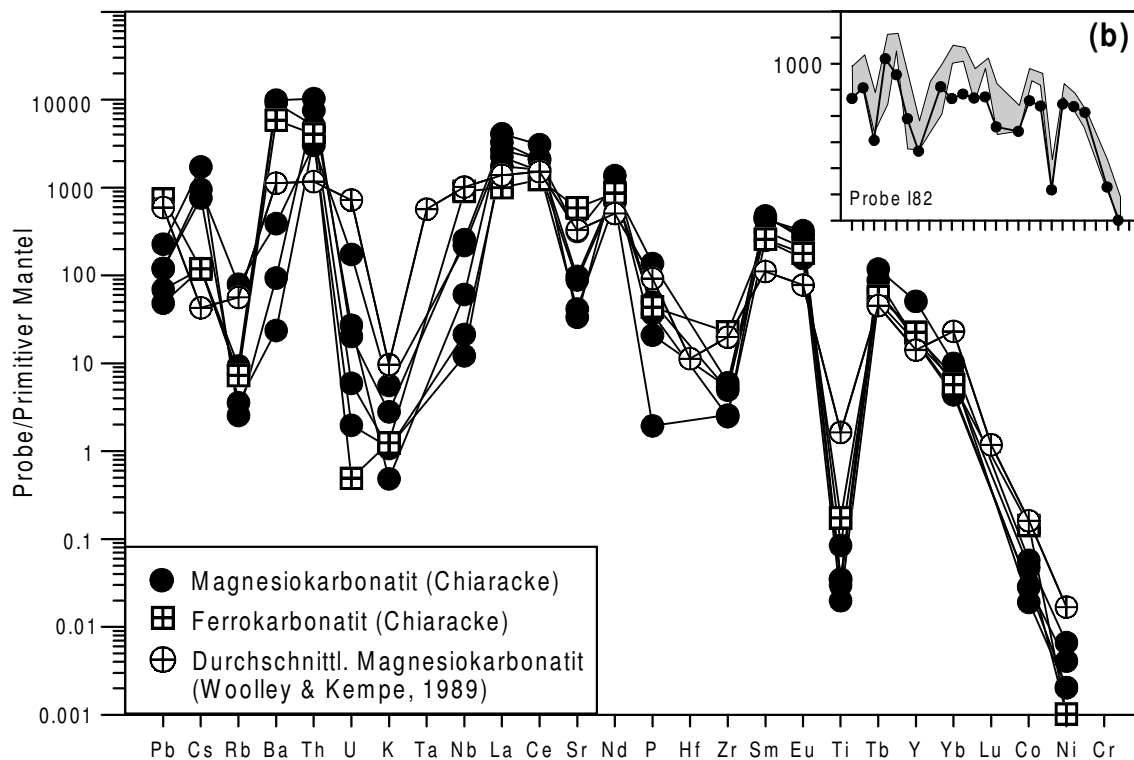
Die Karbonatite von Chiaracke sind durch sehr niedrige  $\text{SiO}_2$ -Gehalte (überwiegend  $<1$  Gew.%) sowie geringe Gehalte an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $<0.5$  Gew.%),  $\text{TiO}_2$  (0.02 Gew.%) und Alkalien ( $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O} < 0.25$  Gew.%) gekennzeichnet (Tab. 4.6). Die MgO- und CaO-Gehalte der Proben in Tab. 4.6 spiegeln die überwiegend dolomitische Zusammensetzung der Karbonatphase wider (reiner Dolomit hat um 20 Gew.% MgO und um 30 Gew.% CaO). Bei anderen Proben, z.B. I79, sprechen die vergleichsweise niedrigen CaO- und hohen MgO- und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Gehalte für die starke Beteiligung anderer Karbonatminerale wie Magnesit oder Siderit. Der Mn-Gehalt ist bei den meisten Proben an die Karbonatphase gebunden und liegt bei relativ hohen Werten zwischen 1.0 und 2.2 Gew.%. Proben mit sehr hohen Mn-Gehalten (bis zu 4.5 Gew.%) sind durch schwarze Mn-reiche Krusten gekennzeichnet (I83).

Das häufige Auftreten des Minerals Fluorit in den Proben aus Chiaracke findet sich in z.T. sehr hohen Fluorgehalten von bis zu 1.3 Gew.% wieder.

##### Spurenelemente

Die Karbonatite aus Chiaracke sind in Tab. 4.6 durch hohe bis sehr hohe Gehalte an einigen immobilisierten Spurenelementen wie Sr (bis zu 1.2 Gew.%), Y (bis zu 260 ppm), Nb (bis 600 ppm), Ba (10 Gew.%), Th (820 ppm) sowie an leichten Seltenen Erden (3800 ppm La, 6600 ppm Ce) charakterisiert. Bis auf Zn (bis zu 2600 ppm) kennzeichnen die Karbonatite von Chiaracke niedrige bis sehr niedrige Gehalte an kompatiblen Spurenelementen wie z.B. Cr ( $<50$  ppm) oder Ni ( $< 25$  ppm) (Tab. 4.6).

Die meisten Proben aus Chiaracke zeigen ähnliche Spurenelement-Verteilungen (Abb. 4.17) mit Karbonatit-typischen An- und Abreicherungsmustern (siehe Nelson et al., 1988; Woolley & Kempe, 1989), die neben den genannten Anreicherungen (Ba, Th, Sr, SEE) vor allem durch charakteristische negative Anomalien für Rb, K, Zr, Hf und Ti gekennzeichnet sind. Die SEE's und Th sind um einen fast 10 000-fachen Faktor gegenüber dem Primitiven Mantel angereichert, während die Werte für K und Ti im Bereich des Primitiven Mantels oder niedriger liegen. Bei einigen Elementen wie z.B. Ba, U, und Nb können innerhalb der Probensuite stark schwankende Gehalte beobachtet werden.



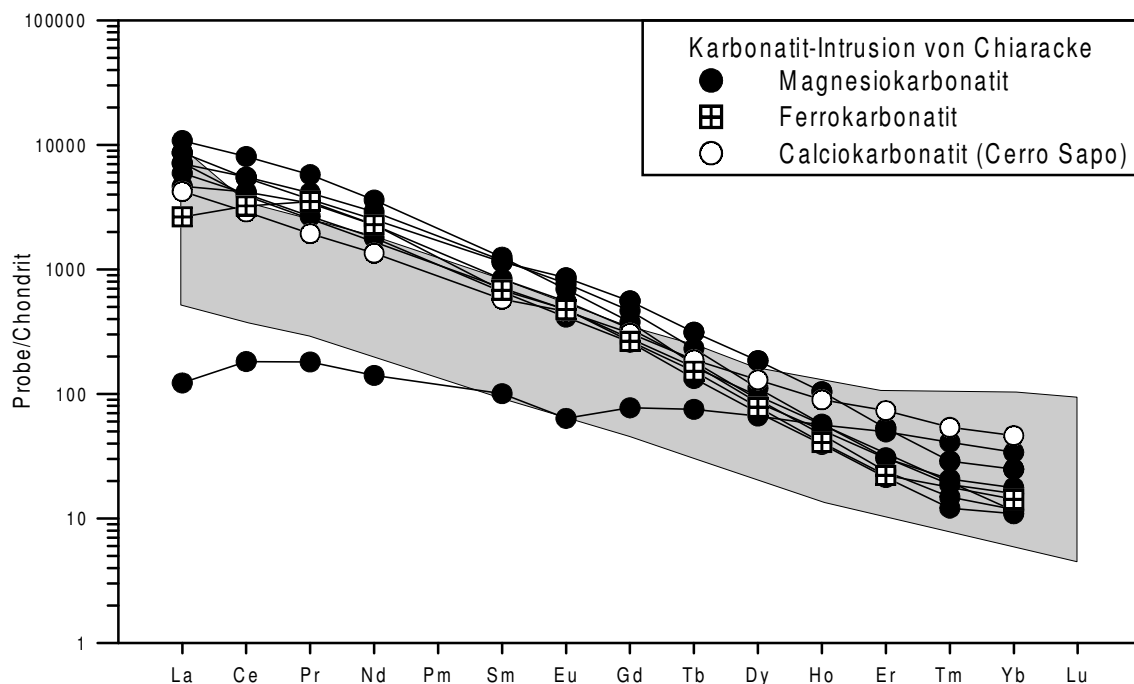
**Abb. 4.17:** Spurenelement-Verteilung der Karbonatite aus Chiaracke (normiert gegen den Primitiven Mantel nach McDonough & Sun, 1995) im Vergleich zu einem durchschnittlichen Magnesiokarbonatit nach Woolley & Kempe (1989) (b) Spurenelement-Verteilungsmuster von Probe I82 im Vergleich zu den anderen Magnesiokarbonatiten (graues Feld).

Die Proben I82 und I83 (z.B. Abb. 4.17b) zeigen stark abweichende Verteilungsmuster z.B. bei Nb, Zr, Pb, Th und den SEE (Abb. 4.17b, Tab. 4.6). Im Vergleich zu einem durchschnittlichen Magnesiokarbonatit nach Woolley & Kempe (1989) zeigen die Magnesiokarbonatite aus Chiaracke deutlich erhöhte Werte an Cs, Th, sowie den leichten und mittleren Seltenen Erden, Yttrium und z.T. Ba (Abb. 4.17). Dagegen sind die Gehalte an Pb, Rb, U, K, Sr, P, Nb, Ti sowie den schweren Seltenen Erden deutlich geringer. Die Werte für Ta und Hf liegen bei den meisten Proben aus Chiaracke unter der Nachweisgrenze von 1 bzw. 5 ppm. Die starke Schwankungsbreite der Ba-Gehalte (zwischen 75 und >50000 ppm) und Sr-Gehalte (800-12000 ppm) resultiert aus der unregelmäßigen Verteilung von Baryt und Strontianit, die beide überwiegend an sekundäre Mineralisationen auf Klüften und Gängen gebunden sind.

Die **Nb-Gehalte** der Karbonatite aus Chiaracke schwanken stark und sind im Vergleich zum durchschnittlichen Magnesiokarbonatit (Woolley & Kempe, 1989) sehr niedrig. Die meisten Proben haben Werte unter 170 ppm. Der sehr hohe Gehalt von fast 600 ppm Nb in I83 (Mn-reicher Ferrokarbonatit) resultiert möglicherweise aus einer sekundären Anreicherung durch die starke Verwitterung dieser Probe.

### Verteilung der Seltenen Erden

Die Probensuite von Chiaracke ist durch ein sehr homogenes SEE-Verteilungsmuster gekennzeichnet (Abb. 4.18). Die Magnesiokarbonatite zeigen eine starke Anreicherung an leichten Seltenen Erden (bis zu 3800 ppm La, 6600 ppm Ce, 2100 ppm Nd und 250 ppm Sm) und ein sehr steiles SEE-Verteilungsmuster ( $\text{La/Yb}_N=350\text{--}630$ ) (Abb. 4.18). Der Gesamtgehalt an Seltenen Erden beträgt bis zu 1.3 Gew.%, bzw. 1.6 Gew.% ( $\text{SEE}_2\text{O}_3$ ). Nach Mariano (1989) liegt der durchschnittliche SEE-Gehalt in Karbonatiten weltweit bei 2000 ppm.



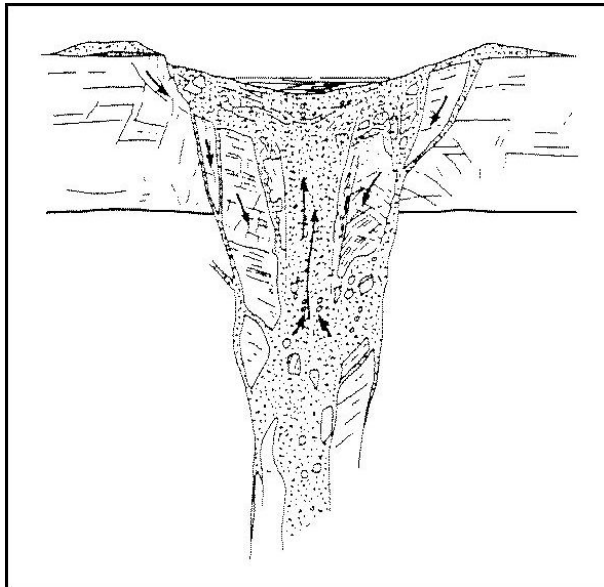
**Abb. 4.18:** Chondrit-normierte SEE-Verteilungsmuster der Karbonatite aus Chiaracke im Vergleich zu weltweiten Karbonatitvorkommen (graues Feld, nach Hornig-Kjarsgaard, 1998) und einer Calciokarbonatit-Probe vom Cerro Sapo (Normierungsfaktoren nach Evensen et al., 1978).

Das steile Verteilungsmuster der Chiaracke-Proben und der Grad der SEE-Anreicherung sind verglichen mit anderen weltweiten Karbonatitvorkommen (Hornig-Kjarsgaard, 1998) und der Karbonatit-Probe vom Cerro Sapo ungewöhnlich (Abb. 4.18).

#### 4.2.5 Ultramafische Brekzien an der Laguna Khoallaqui

Ende der 1980er Jahre entdeckte der bolivianische Geologe Ramiro Matos (Matos, 1990) in der Nähe eines kleinen Endmoränensees („Laguna Khoallaqui“, ca. 10 km NNW von Independencia (Abb. 4.1), zwei ultramafische Brekzienkörper, die er als Kimberlit-Diatreme interpretierte. Die Untersuchung dieser Brekzien in Hinblick auf ihr Diamantpotential war das primäre Ziel der Pilotstudie (Kap. 1.1), die 1998 von unserer Arbeitsgruppe im Rahmen eines BGR-Hochschulvergabe-Projektes durchgeführt wurde.

Die Ergebnisse dieser Studie (Lehmann & Schultz, 1999) und die Folgeuntersuchungen zeigen, dass es sich bei den ultramafischen Brekzien der Laguna Khoallaqui nicht um Kimberlite handelt. An Hand der petrographischen und geochemischen Merkmale kann man diese Gesteine eindeutig als **melilithitische bis nephelinitische Brekzienkörper** klassifizieren (s.u.). Melilithitische und seltener auch nephelinitische Gesteine können



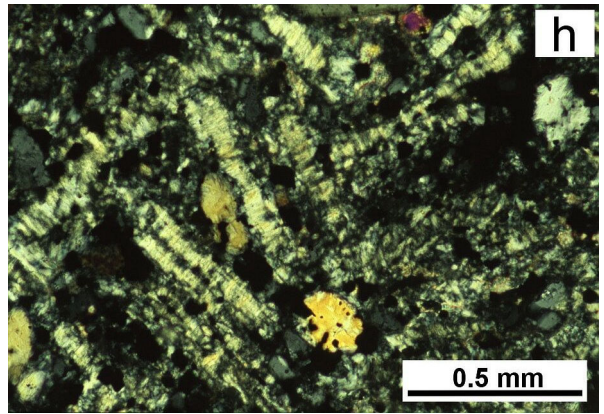
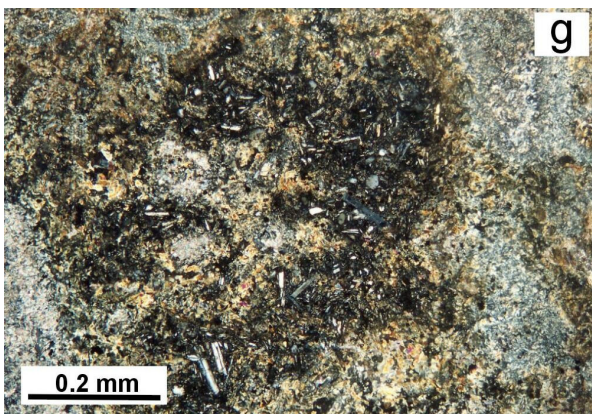
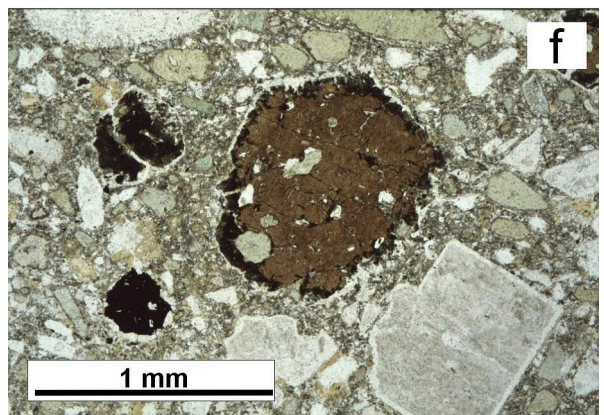
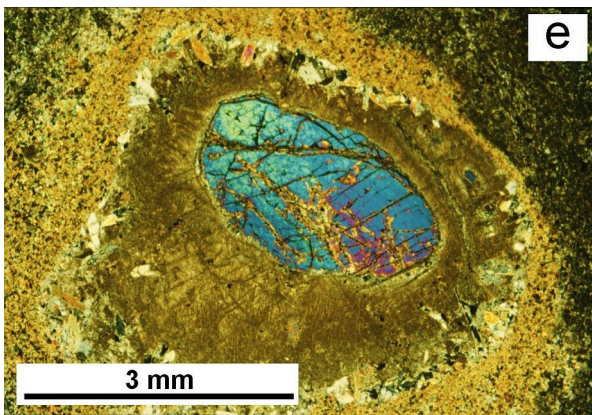
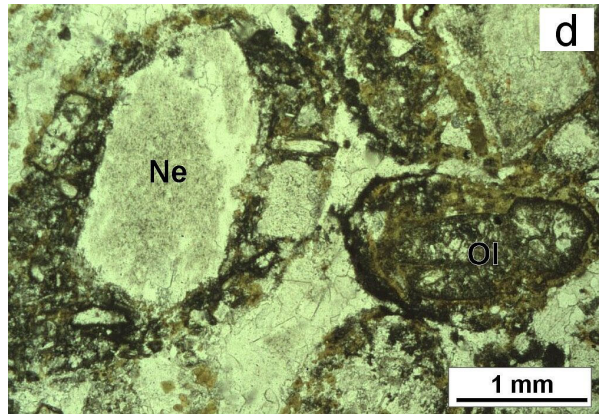
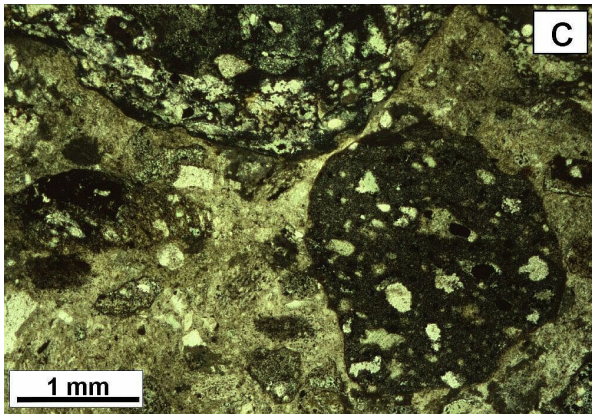
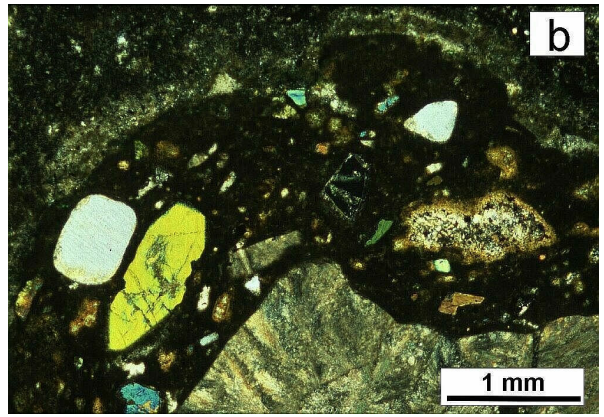
schlotartige Brekzienkörper oder Diatreme bilden, die große Ähnlichkeit zu kimberlitischen Diatremen aufweisen. Beispiel hierfür sind z.B. die Diatreme des Urach- und Hegau-Gebietes in Südwest-Deutschland (Abb. 4.19).

**Abb. 4.19:** Beispiel für ein Melilithit-Diatrem. Profil durch den Jussi-Diatrem, Urach/Schwaben (Cloos, 1941).

Der erste der beiden Brekzienkörper (nach Matos, 1990) ist an der nördlich der Laguna Khoallaqui gelegenen Bergflanke, auf einer Höhe von 4100 m NN in ordovizischen Tonschiefern und Quarziten aufgeschlossen. Er hat eine rundlich-ovale Form mit ca. 80 m Durchmesser. Der zweite Brekzienkörper liegt ca. 1.5 km NW der Laguna auf einer Höhe von 4200 m. Er hat an der Oberfläche eine E-W streichende, gangartig-gestreckte Form mit einer Länge von ca. 300 m und einer Breite zwischen 15 und 30 m. Im Zuge der Feldkampagnen wurden weitere kleine, eher nephelinitische Brekzienkörper auf der Ostseite des Palca-Höhenzuges (*Cerro Cusceño* in Abb. 4.1, bzw. Tab. 4.7) sowie bei Morochata im Süden des Ayopaya-Gebietes (Abb. 4.1) entdeckt und cursorisch beprobt.

Über den vertikalen Aufbau der Brekzienkörper der Laguna Khoallaqui ist nichts bekannt. Das Auftreten von typischen Texturen (z.B. Autolithe, *pelletal lapilli*, Xenolithe, Abb. 4.20), die sehr inhomogene Zusammensetzung und das chaotische magmatische Gefüge (z.B. Segregationstexturen) sprechen jedoch dafür, dass es sich um Diatreme handelt. Aus diesem Grund werden in der Folge viele Begriffe der Kimberlit-Terminologie (z.B. Megakristalle, Makrokristalle usw.) nach Mitchell (1986) verwendet. Kraterfazielle Gesteine sind in der Ayopaya-Provinz nicht aufgeschlossen. Die Diatreme sind bereits stark erodiert.







Die Diatreme der Laguna Khoallaqui sind eng mit **ferrokarbonatitischen Gängen, Körpern und Linsen** assoziiert, die oft nur wenige Meter (z.T. cm-) Durchmesser bzw. Mächtigkeit haben. Diese treten sowohl in der Umgebung als auch innerhalb der Diatreme auf, wo sie zum Teil fließend in karbonatreiche Matrixbereiche übergehen.

Die Hauptkörper der Diatreme sind von einem Netz aus spätintrusiven, ultramafischen Gangphasen durchsetzt, die melilithitische oder nephelinitische Zusammensetzungen haben. Des weiteren sind die Diatreme eng mit **tephritischen bis tephriphonolithischen Gesteinen** assoziiert, die als Gänge in den Diatremen und ihrem Nebengestein, aber auch in der Umrandung der Diatreme auftreten. Ähnlichkeiten in der Mineralparagenese zu den Melilithiten und Nepheliniten lassen dabei auf eine cogenetische, wahrscheinlich spätintrusive Bildung schließen. Die jüngste Phase in den Diatremen bilden metergroße, linsenförmige, grobkörnige Olivin-Karbonat-Phlogopit-Körper (Tab. 4.7, Proben I 101a; b).

#### 4.2.5.1 Petrographie der Diatreme

Die ultramafischen Brekzien der Laguna Khoallaqui bestehen aus einer sehr inhomogenen magmatischen Grundmasse mit einem stark wechselnden Anteil an gerundeten bis angularen Xenolithen, Autolithen und *pelletal lapilli* (Abb. 4.20). Die Brekziendiatreme sind, abgesehen von den Gangphasen, überwiegend heterolithisch, d.h. sie bestehen zu mehr als 15 Vol.% aus Autolithen und Xenolithen.

Die magmatische Phase der Diatreme der Laguna Khoallaqui besteht aus einer sehr inhomogenen porphyrischen, dunkel-grüngrauen bis braunen Grundmasse mit Einsprenglingen und Diatrem-typischen Texturen wie Autolithen und *pelletal lapilli*. Bei den größeren Kristallen handelt es sich sowohl um Phäno- als auch um Xenokristalle. Da eine Zuordnung nur selten möglich ist, werden die Mineraleinsprenglinge nach ihrer Korngröße in Megakristalle (> 1cm), Makrokristalle (0.5 bis 10 mm) und Mikrokristalle (< 0.5 mm) unterteilt (Mitchell, 1986; 1997).

Die petrographische Beschreibung der ultramafischen Brekzien erfolgt in Reihenfolge abnehmender Korngröße, beginnend mit den Xenolithen.

---

**Abb. 4.20:** Foto-Tafel: (a) Mantelxenolithe in nephelinitischer Brekzie. Bachgeröll aus dem Rio Walliquiani, N von Independencia (b) Ultramafische Brekzie der Laguna: ca. 1 cm großer Autolith in jüngerer grauer Matrix (obere Bildhälfte). Der Autolith hat eine kryptokristalline Matrix mit Nephelin- (grau) und Klinopyroxen- (grünl.-gelbl.) Mikrokristallen bzw. Kristallbruchstücken (gekreuzte Polarisatoren). (c) Autolith (rechte Bildhälfte) in einem melilithitischen Diatrem bei Morochtata (Abb. 4.1). Die hellen Mineraleinsprenglinge sind karbonatisiert oder serpentinisiert (einfach polarisiertes Licht) (d) Pelletal Lapilli mit Nephelin und Olivin im Kern (einfach polarisiertes Licht) (e) Typischer, gerundeter Olivin-Xenokristall mit breitem Umwandlungssaum (f) Melanit-Makrokristall mit kräftig brauner Eigenfarbe in Laguna-Diatrem. Randlich ist eine Umwandlung mit Opakisierung erkennbar (einfach polarisiertes Licht) (g) Melilith-Mikrophänokristalle (weiß bis graublau) im ersten Laguna-Diatrem (Probe I6a-2). Bei zwei größeren Kristallen am linken unteren Bildrand erkennt man andeutungsweise die typische Mittelnaht (h) Zeolith-Pseudomorphosen nach Melilith, mit typischer Mittelnaht („Pflockstruktur“), Olivin-Melilithit Probe I119 (gekreuzte Polarisatoren).

Die Suite der **Xenolithe** umfasst Gesteine des sedimentären Nebengesteins, magmatische Gang- und Intrusivgesteine, Gesteine des kristallinen Grundgebirges sowie Mantelxenolithe. Bei dem überwiegenden Teil der Xenolithe handelt es sich um Fragmente des unmittelbaren Nebengesteins in Form von gefritteten Tonschiefern und quarzitischen Sandsteinen. Sie erreichen Größen von wenigen mm bis hin zu 40 cm und sind in der Regel angular bis subangular ausgebildet. Zum Rand der Diatreme hin nehmen der Anteil und die Größe dieser Xenolithe stark zu, die dort bis zu 60% am Gesamtgestein ausmachen können. Deutlich seltener treten bis zu 10 cm große, gerundete Gesteinseinschlüsse von nephelin-syenitischen Intrusivgesteinen (ähnlich denen vom Cerro Sapo) sowie des kristallinen Grundgebirges, in Form von Gneisen und Metadioriten auf. Mantelxenolithe bilden gerundete Klasten bis zu 10 cm Durchmesser (Abb. 4.20a). Es handelt sich dabei um Lherzolithe, Wehrlite und Klinopyroxenite.

Bei **Autolithen** handelt es sich um bis zu 5 cm große, angulare bis subangulare Klasten, die durch die Aufarbeitung und den Transport von bereits kristallisiertem, magmatischem Material im Diatrem entstehen (Abb. 4.20a, b). Sie bestehen im Fall der Ayopaya-Diatreme aus einer feinkörnigen, biotit- und karbonatreichen Matrix mit mikro- bis makrokristallinen Einsprenglingen von Olivin und Klinopyroxen (Abb. 4.20). Die Phänokristalle zeigen meist eine starke Umwandlung oder sind bereits vollständig durch pseudomorphe submikroskopische Aggregate aus Zeolith oder Karbonat ersetzt (Abb. 4.20b, c).

***Pelletal lapilli*** (nach Mitchell, 1986) sind kugelige bis sphäroide Klasten von 0.5 mm bis 1 cm Durchmesser. Sie bestehen im Kern aus einem hypidiomorphen bis idiomorphen Makrokristall bzw. Kristallbruchstück, das von einem meist dünnen Saum aus feinkörnigem Matrixmaterial umgeben ist (Abb. 4.20d). Bei dem zentralen Kristall handelt es sich meist um Olivin, seltener Pyroxen oder Nephelin. *Pelletal lapilli* werden als erstarrte Lavatropfen interpretiert, die beim schnellen Entweichen der im Magma gelösten volatilen Phasen entstehen (Mitchell, 1986). Sie liegen isoliert in jüngerer magmatischer Matrix vor oder bilden korngestützte Kumulate (Abb. 4.20d).

Bei den seltenen **Megakristallen** der Diatreme der Laguna Khoallaqui handelt es sich um Olivin, Klinopyroxen und Phlogopit. Am häufigsten treten dabei flaschengrüne oder rot gefärbte, xenomorph-gerundete Olivin-Kristalle mit 2-3 cm Größe auf. Daneben finden sich in einer Probe bis zu 5 cm große, idiomorphe Olivin-Kristalle. Hypidiomorphe Diopsid-Megakristalle erreichen maximal 3 cm Korngröße und zeigen mikroskopische Entmischungsspuren. Die auftretenden auffällig-rotbraunen Phlogopit-Tafeln der Brekzien haben Korngrößen von max. 2 cm.

Die **Grundmasse** der ultramafischen Brekzien der Laguna ist aus mineralogisch und farblich unterschiedlichen Typen bzw. Generationen zusammengesetzt und zeigt ein sehr inhomogenes, chaotisches Gefüge. Eine ältere, braune Phase, die auch die Grundmasse in den Autolithen und *pelletal lapilli* bildet, besteht aus mikrokristallinem Biotit und Karbonat. Diese Phase tritt meist fleckig oder linsig in den Diatremen auf und wird von eindeutig jüngeren,



dunkelgrün-grau oder weißgrauen Grundmasse-Phasen eingeschlossen bzw. umflossen. Die dunkelgrüne bis graue Matrixphase ist kryptokristallin bis mikrokristallin und besteht überwiegend aus Serpentin/Talk und Karbonat sowie mikroskopisch nicht auflösbaren Mineralgemengen, die wahrscheinlich aus Perowskit, Biotit und Opakphasen. Sie tritt im engständigen Wechsel mit einer weißgrauen Karbonat-dominierten Grundmasse auf. Zwischen beiden Grundmasse-Phasen kann man fließende Übergänge erkennen.

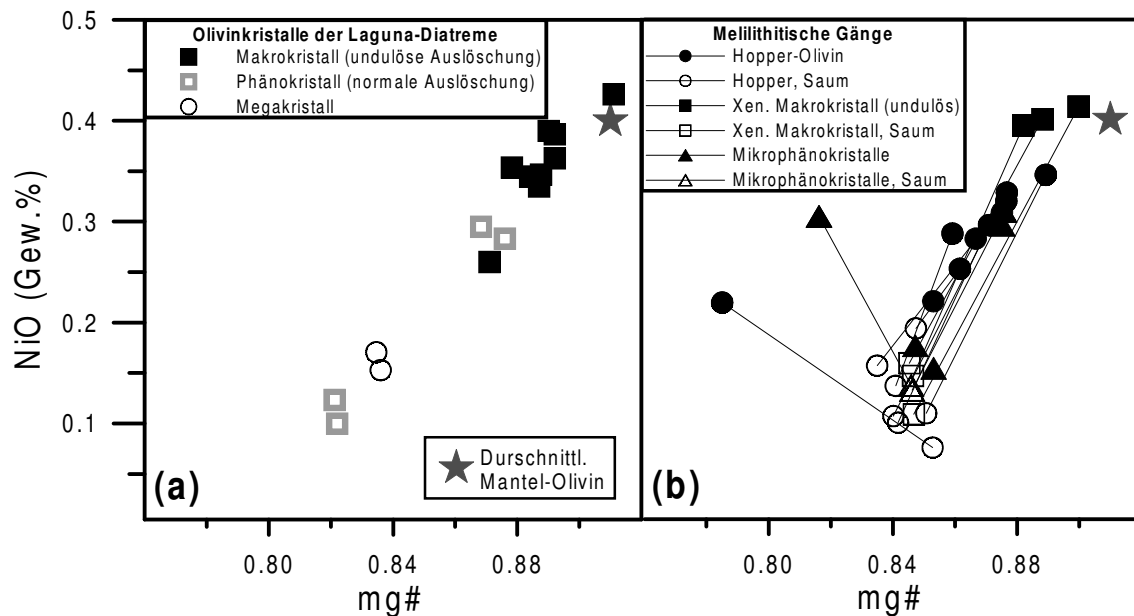
Die Suite der im Handstück sichtbaren **Makrokristalle** besteht vor allem aus flaschengrünem oder rötlichem Olivin und schwarzgrauen Klinopyroxen-Einsprenglingen. Im Dünnschliff erkennt man außerdem Makrokristalle aus Nephelin, Phlogopit, Melanit, Cr-reiche Spinelle, Ilmenit und Amphibol. Bei gelegentlich auftretenden Makrokristall-großen Kristallbruchstücken von Orthoklas, Plagioklas und Sodalith handelt es sich um Xenokristalle.

Durch die starke Inhomogenität der Brekzien ist eine mengenmäßige Abschätzung der einzelnen Komponenten am Gesamtgestein nicht möglich. Sie werden im Folgenden in der Reihenfolge der Häufigkeit ihres Auftretens beschrieben:

**Olivin**-Makrokristalle haben Korngrößen von 1 bis 8 mm und liegen sowohl als xenomorph-gerundete Kristalle bzw. Kristallbruchstücke (Abb. 4.20e) als auch in Form von hypidiomorphen Phänokristallen vor. Die xenomorphen Olivine bilden häufig den Kern von *pelletal lapilli* und zeigen typischerweise undulöse Auslöschung (Abb. 4.20e). Gebunden an die ultramafischen Gangphasen der Diatrema treten Olivine mit Skelettwachstum, sogenannte „hopper“-Olivine auf, die einen ausgeprägten Zonarbau zeigen. Der Anteil der Olivineinsprenglinge in den Ganggesteinen kann hier bis zu 20 Vol.% betragen. Es handelt sich dann um Olivin-Melilithite.

Die geochemische Zusammensetzung der verschiedenen **Olivin-Typen** der Brekzien und einiger melilithitischer Gangphasen wurde mit der **Mikrosonde** untersucht. Die Messungen wurden an polierten Dünnschliffen mit einer Cameca SX 100 Mikrosonde am Institut für Mineralogie und Mineralische Rohstoffe der TU Clausthal durchgeführt. Die Analysen erfolgten semiquantitativ bei 15.0 kV und 60 nA unter Verwendung von natürlichen Mineralstandards.

Bei den untersuchten Kristallen handelt es sich ausschließlich um forsteritische Olivine mit hohen bis sehr hohen mg#-Zahlen ( $\text{Mg}/(\text{Mg}+\text{Fe}) > 0.8$ ). Lediglich einer der untersuchten Olivine erreicht mg#-Werte und NiO-Gehalte die eindeutig im Bereich von typischen Mantel-Olivinen (nach Moore, 1988) liegen und ist somit ein Xenokristall (Abb. 4.21a). Die undulös auslöschenden, xenomorphen Olivine unterscheiden sich von den hypidiomorphen Phänokristallen durch höhere (primitivere) mg# Zahlen ( $> 0.86$ ) und Nickel-Gehalte ( $> 0.27$ ) (Abb. 4.21a).



**Abb. 4.21:** (a) #mg-NiO-Harkerdiagramm zur Unterscheidung der verschiedenen Olivin-Typen der ultramafischen Brekzien der Laguna Khoallaqui. Durchschnittlicher Mantel-Olivin nach Moore (1988) (b) Gleiche Darstellung für Olivinkristalle der melilithitischen Ganggesteine der Ayopaya-Provinz.

Die hypidiomorphen Olivin-Phänokristalle zeigen eine große Spannbreite an mg#- (0.82 bis 0.87) und NiO-Werten (0.1 bis 0.4), die eine magmatische Fraktionierung hin zu Fe-reicheren Olivinen widerspiegelt. Ein 5 cm großer, idiomorpher Olivin-Megakristall liegt in Abb. 4.21 ebenfalls im Bereich von magmatischen Olivinen. Ein Fraktionierungstrend zeigt sich auch bei den zonar gebauten *hopper*-Olivinen der melilithitischen Ganggesteine (Abb. 4.21b). Die Säume der Olivin-Kristalle haben deutlich niedrigere mg#-Werte und NiO-Gehalte, die denen der Mikrophänokristalle der Grundmasse entsprechen. Daneben treten sogenannte „*unusual hopper*“ (Moore & Erlank, 1979) mit einem Fe-reicheren Kern und Mg-reicheren Saum auf.

Die makrokristallinen **Klinopyroxene** der ultramafischen Brekzien liegen meist in Form von hypidiomorphen bis idiomorphen Phänokristallen oder Kristallbruchstücken vor, die Korngrößen zwischen 1 und 8 mm erreichen. Es handelt sich zumeist um komplexe Mischminerale von **Diopsid** oder **Augit** mit anderen Klinopyroxen-Komponenten (z.B. Ägirin). Sie sind im Dünnschliff farblos bis blassgrün-blassbraun mit hohen Interferenzfarben oder zeigen kräftig grüne oder grüngelbe Eigenfarben, die teilweise die Interferenzfarben überlagern. Daneben können auch Kristalle mit anomal blau-braunen Interferenzfarben beobachtet werden. Häufig kann man einen ausgeprägten Zonarbau sowie einfache Verzwilligungen, seltener polysynthetische Verzwilligungen erkennen.

**Phlogopit/Biotit** tritt in Form von tafeligen bis leistenförmigen oft poikilitischen Kristallaggregaten in stark wechselnden Anteilen in allen Bereichen der Diatrema auf. Die Biotite zeigen die typischen blassbraunen bis kräftig-rotbraunen oder orangen Eigenfarben (z.T. mit randlicher Opakisierung) sowie starken Pleochroismus.

**Nephelin** ist neben dem Biotit das häufigste Nebengemengteile der Brekzien. Nephelin kommt meist in Form von 0.5 bis 3 mm großen, hypidiomorphen bis idiomorphen Einsprenglingen, oder Kristallbruchstücken vor und ist leicht an Hand seiner grauen Interferenzfarbe zu erkennen. Nephelin-Phänokristalle haben oft einen Cancrinit-Saum oder sind vollständig durch pseudomorphen Cancrinit ersetzt. Innerhalb der wenig alterierten Gangphasen der Diatreme beträgt der Anteil von Nephelin am Gesamtgestein bis zu 5 Vol.%.

**Melanit** (Ti-reicher Andradit) bildet das einzige nachgewiesene Granatmineral der Diatreme. Er tritt in Form von idiomorphen bis hypidiomorphen, bis zu 5 mm großen Kristallen mit kräftig brauner Eigenfarbe und intensivem Zonarbau auf (Abb. 4.20f).

Weitere Nebengemengteile (Makro- und Mikrokristalle) der ultramafischen Brekzien sind Apatit, Amphibol, Chromit, Ilmenit, Magnetit, Perowskit, Rutil, Melilith, Sodalith, Alkalifeldspat, Plagioklas, Ägirinaugit, Titanaugit sowie Erzminerale wie Pyrit, Bleiglanz, Zinkblende.

Viele **Olivinkristalle** der Brekzien, vor allem in den *pelletal lapilli*, zeigen eine mehr oder weniger starke Umwandlung durch Karbonatisierung, Serpentinisierung oder Zeolithisierung. Die rötliche Färbung vieler Olivine wird durch feinste Hämatitplättchen auf Spalt- und Bruchflächen der Kristalle verursacht. **Melilith** kann in den Diatremen nur sehr selten, in Form von leistenförmigen Mikrokristallen in der Grundmasse von Autolithen beobachtet werden (Abb. 4.20g, h). Ansonsten ist sein Auftreten wahrscheinlich fast vollständig an die submikroskopische Grundmasse der Diatreme gebunden. Klassische Zeolith-Pseudomorphosen (z.T. mit typischer Pflockstruktur) nach Melilith (Abb. 4.20h) treten nur in den melilithitischen Gängen der Ayopaya-Provinz auf. Die Pseudomorphosen bilden hier den Grossteil der Grundmasse und belegen einen primären Melilith-Gehalt von bis zu 40 Vol.%. **Chromit** bildet bis zu 2 mm große xenomorphe, meist kantengerundete, im Dünnschliff rotbraune Kristalle mit Umwandlungssäumen. **Ilmenit** kommt in Form von 2-3 mm großen, xenomorphen bis hypidiomorphen Kristallen sowie als Saum um Chromit vor. **Apatit** bildet meist hypidiomorphe bis idiomorphe Mikrokristalle (< 10 µm), z.T. mit perfekten Kopfschnitten. Apatit-Leisten bis zu 0.5 mm Größe sind vor allem in den Proben des zweiten Brekzienkörpers der Laguna sehr häufig. **Perowskit** und **Rutil** erscheinen submikroskopisch-feinstverteilt in der Grundmasse. Ein einzelner idiomorpher Perowskit-Makrokristall mit Umwandlungssaum in einer der Proben ist wahrscheinlich ein Xenokristall. **Erzminerale** wie z.B. **Pyrit**, **Bleiglanz** und **Zinkblende** treten als dispers verteilte Einzelkristalle in allen Bereichen der Diatreme auf.

#### 4.2.5.1.1 Petrographie der Tephrite bis Tephriphonolithe

Bei den mit den Diatremen assoziierten, **tephritischen bis tephriphonolithischen Gesteinen** handelt es sich um grüngraue bis kräftig grüne, fein- bis mittelkörnige, porphyrische Gesteine mit z.T. mehrere mm-großen Einsprenglingen von Feldspat, Nephelin und Pyroxen, aber auch rötlich gefärbtem Olivin sowie Melanit.

Die Feldspäte bilden bis zu 1 cm große, idiomorph-tafelige Sanidin-Phänokristalle, die oft eine Verzwillingung nach dem Baveoner Gesetz zeigen. Olivin ist stets gerundet und erreicht Größen bis zu 0.5 cm. Es handelt sich dabei um Xenokristalle, die im Dünnschliff einen bräunlichen, submikroskopischen Umwandlungssaum aufweisen. Ihr Gesamtanteil am Gestein erreicht bis zu 5 Vol.%.

Im Dünnschliff sind die Gesteine stets holokristallin. Die feinkörnige bis mikrokristalline Grundmasse besteht aus einem nur schwer auflösbaren Gemenge aus hypidiomorphen Feldspatleisten, Nephelin sowie z.T. nadeligem Ägirin und Na-Amphibol. Die Feldspatleisten (Alkalifeldspat und Plagioklas) bilden zumeist ein trachytisches Gefüge.

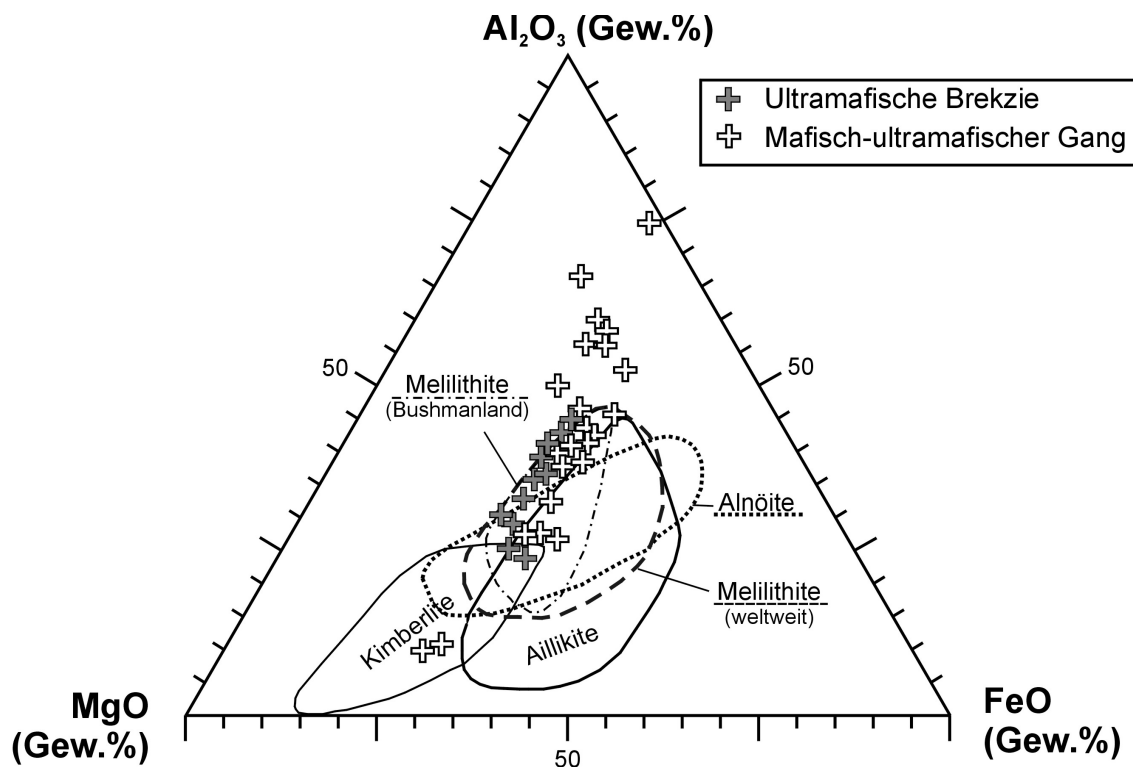
Die Suite der Phänokristalle umfasst neben den Alkalifeldspäten (z.T. sphäroid) und Nephelin vor allem hypidiomorphen Diopsid, Augit und Ägirin-Augit (jeweils 1-2 mm Korngröße) sowie Biotit und braune Hornblende (Pargasit). Daneben tritt ein isotropes, hypidiomorphes Mineral auf (max. 1mm Korngröße), bei dem es sich um Sodalith oder Analcim handelt.

#### 4.2.5.2 Geochemie der Brekziendiatreme

Zur geochemischen Charakterisierung der Brekzien-Diatreme wurden xenolithfreie, möglichst homogene Matrixbereiche bzw. Gangphasen der Diatreme ausgewählt. In Tabelle 4.7 sind die Daten der einzelnen Diatreme der Laguna Khoallaqui sowie der Brekzien des Cerro Cusceno mit den jeweils assoziierten karbonatitischen und intermediären Ganggesteinen zusammengefasst. Als Vergleichsdaten dienen die Zusammensetzungen der melilithitischen, nephelinitischen und basanitischen Ganggesteine der Ayopaya-Provinz in Tab. 4.8.

#### Geochemische Klassifikation

Die ultramafischen Brekziendiatreme der Laguna Khoallaqui lassen sich bereits an Hand ihrer Hauptelement-Zusammensetzung eindeutig von Kimberliten unterscheiden. Die Proben aus dem Ayopaya-Gebiet plotten in Abb. 4.22 im Melilithit-Feld und zeigen im Vergleich zu Kimberliten im Durchschnitt höhere  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalte und niedrigere MgO-Gehalte.

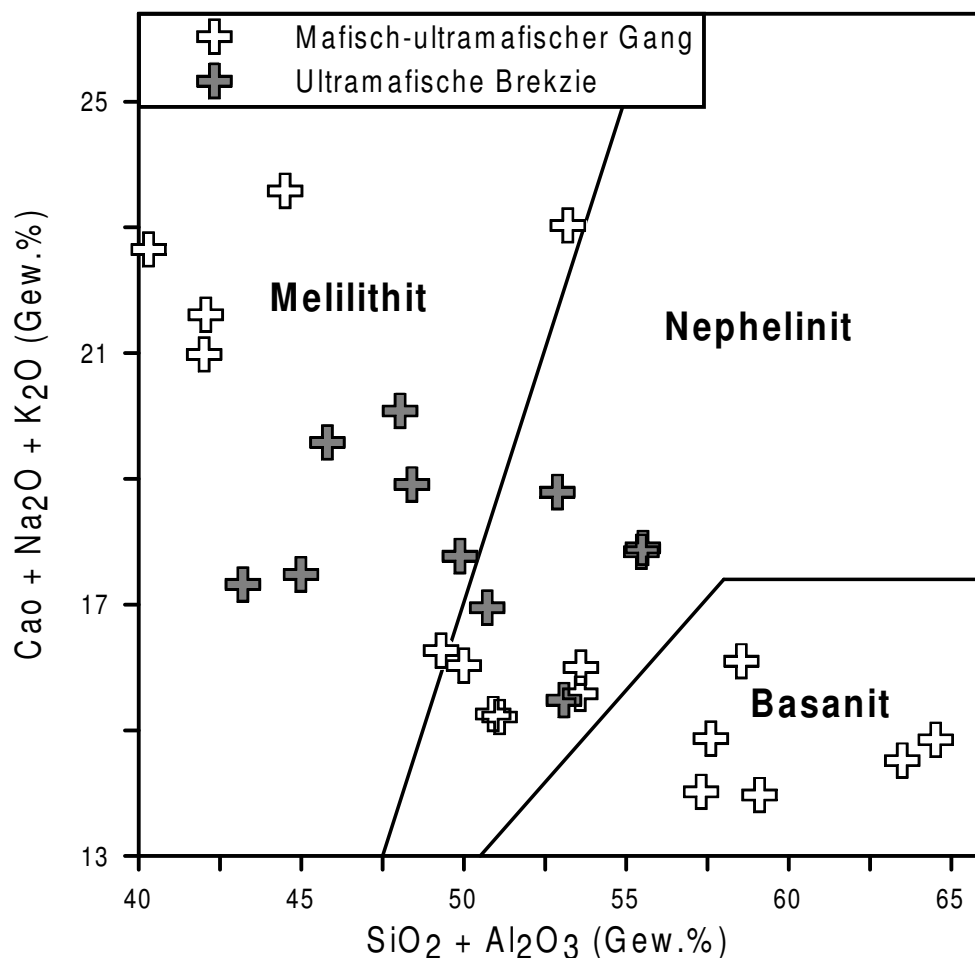


**Abb. 4.22:** Ternäres Diskriminierungsdiagramm für Kimberlite, Melilithite und ultramafische Lamprophyre (Alnöite, Aillikite) nach Rock (1986).

Im TAS-Klassifikationsdiagramm (nach Le Bas, 1986) (siehe Abb. 4.2) liegen die Brekzien der Laguna Khoallaqui bzw. der Ayopaya Provinz wie die meisten melilithitischen oder nephelinitischen Gesteine (Le Bas, 1989; Woolley et al. 1996) vollständig im Foidit-Feld.

Im Klassifikationsdiagramm für Melilithite, Nephelinite und Basanite (Abb. 4.23) nach Le Bas (1989) plotten die meisten Proben der Laguna Khoallaqui, insbesondere die frühen, Biotit-reichen Matrixphasen (s.o.) im Melilithit-Feld. Die jüngeren, dunkelgrün-grauen Matrixphasen bzw. Gangphasen plotten dagegen im Nephelinit-Feld und sprechen für einen magmatischen Fraktionierungstrend hin zu höheren  $\text{SiO}_2$ - und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalten bzw. einen allmählichen Übergang von einer melilithitischen in eine nephelinitische Schmelze.

Bei den Ganggesteinen der Ayopaya-Provinz handelt es sich nach der Klassifikation in Abb. 4.23 sowohl um Melilithite und Nephelinite als auch Basanite. Geochemisch bestehen zwischen diesen z.T. Gesteinstypen fließende Übergänge (Mitchell, 1996).



**Abb. 4.23:** Proben der ultramafischen Diatreme (Matrix-Proben) und Ganggesteine der Ayopaya-Provinz im Klassifikationsdiagramm zur Unterscheidung von Melilithiten, Nepheliniten und Basaniten nach Le Bas (1989).

## Hauptelemente

Bei den Brekzien der Laguna Khoallaqui handelt es sich um ultrabasische,  $\text{SiO}_2$ -untersättigte Gesteine ( $<43$  Gew.%  $\text{SiO}_2$ ). Sie sind stark alkalisch bis peralkalin und durch hohe Gesamtgehalte an Alkalien ( $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} > 5.5$  Gew.%) gekennzeichnet. Im Gegensatz zu Kimberliten oder Lamproiten sind die Proben der Laguna Khoallaqui überwiegend als *sodic* ( $\text{Na}_2\text{O} > \text{K}_2\text{O}$ ) einzustufen. Die teilweise sehr hohen  $\text{Na}_2\text{O}$ -Gehalte einiger Proben (z.T.  $>6$  Gew.%), bei gleichzeitig hohen Cl-Gehalten (0.67 Gew.%) resultieren vermutlich aus dem vermehrten Auftreten bzw. der Assimilation von Sodalith.

Für ultrabasische Gesteine zeigen die magmatischen Brekzien der Laguna Khoallaqui neben den hohen Alkaliegehalten auch hohe Gehalte an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $>7$  Gew.%) und relativ niedrige Gehalte an MgO ( $>14$  Gew.%) (s.o.). Die mg#-Zahl der Laguna-Brekzien (0.64 bis 0.72, Tab. 4.7) sind im Vergleich zu Kimberliten (mg# um 0.80) deutlich niedriger, liegen jedoch im Bereich typischer Mantelschmelzen (nach Frey et al. 1978).

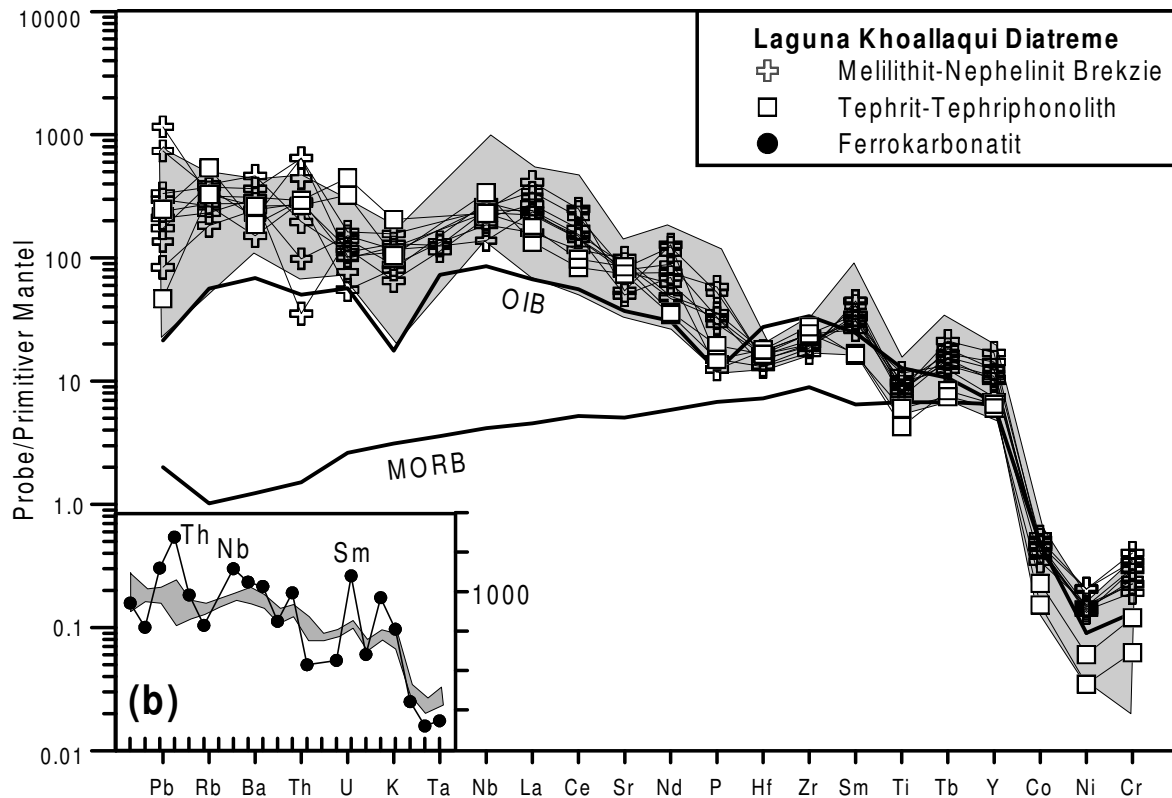
Die  $\text{TiO}_2$ -Gehalte der Diatrem-Proben liegen relativ einheitlich bei Werten um 2 Gew.%, während die melilithitischen und nephelinitischen Ganggesteine der Ayopaya-Provinz im Durchschnitt höhere Werte um 2.4 Gew.%  $\text{TiO}_2$  zeigen (Tab. 4.7).

Die ultramafischen Brekzien der Laguna Khoallaqui kennzeichnen hohe bis sehr hohe Karbonatgehalte, die sich in  $\text{CO}_2$ -Gehalten zwischen 2.5 und 11 Gew.% widerspiegeln. Dabei besteht keine direkte Korrelation zwischen  $\text{CO}_2$  und CaO. Die Zusammensetzung der Karbonatphase der Diatreme ist eher ankeritisch-dolomitisch. Innerhalb der Probensuite der Laguna Diatreme nimmt der Karbonatgehalt von melilithitischen (z.B. 11.3 Gew.% in I6h-M-1) zu nephelinitischen Gesteinsphasen (z.B. 2.5 Gew.%  $\text{CO}_2$  in I6i-M-1) stark ab (Tab. 4.7). Das Auftreten von Karbonat in allen Matrixphasen der Diatreme sowie die direkte Assoziation der Diatreme zu Karbonatiten sprechen für den primär-magmatischen Charakter der Karbonatphasen.

## Spurenelemente

Die Brekzien der Laguna Khoallaqui sind in Tab. 4.7 durch hohe Gehalte an inkompatiblen Spurenelementen (insbesondere LILE's, *large-ionic-lithophile-elements*) wie zum Beispiel Sr ( $> 900$  ppm), Ba ( $> 900$  ppm) und leichten Seltenen Erden (s.u.), aber auch an kompatiblen Spurenelementen wie Cr (bis zu 1000 ppm), Ni (bis zu 400 ppm), V ( $>160$  ppm) und Zn (bis zu 660 ppm) gekennzeichnet. Die hohen Cr- und Ni-Gehalte der Brekzien und Gangphasen liegen im Bereich von typischen primitiven Mantelschmelzen (z.B. *ocean island*-Basalten OIB und *mid-ocean-ridge*-Basalten MORB in Abb. 4.24). Typische Kimberlite (z.B. Mitchell, 1986; Scott-Smith, 1996) zeigen im Vergleich dazu noch höhere Cr- ( $>1000$  ppm) und Ni-Gehalte ( $>800$  ppm).

Die **Spurenelement-Verteilungsmuster** der Brekzien der Laguna Khoallaqui (Abb. 4.24) sind sehr einheitlich. Gegenüber dem primitiven Mantel zeigen die Proben eine starke (bis zu 1000-fache) Anreicherung an inkompatiblen Elementen wie Pb, Rb, Ba, Th, U und Nb sowie den leichten Seltenen Erden. Erkennbar sind außerdem schwache negative Anomalien für K sowie einige HFSE's (*high-field-strength-elements*) wie Zr, Hf und Ti. Sehr typisch sind starke Schwankungen bei Pb, Th und U.



**Abb. 4.24:** Spurenelement-Verteilungsmuster der ultramafischen Brekzienkörper der Laguna Khoallaqui im Vergleich zu ultrabasischen bis basischen Ganggesteinen der Ayopaya-Provinz (graues Feld) sowie durchschnittlichen OIB's (nach Sun & McDonough, 1989) und MORB's (nach Kerrich & Wyman, 1996). (b) Vergleich der melilithitischen-nephelinitischen Diatreme (graues Feld) mit einer assoziierten Ferrokarbonatit-Linse.

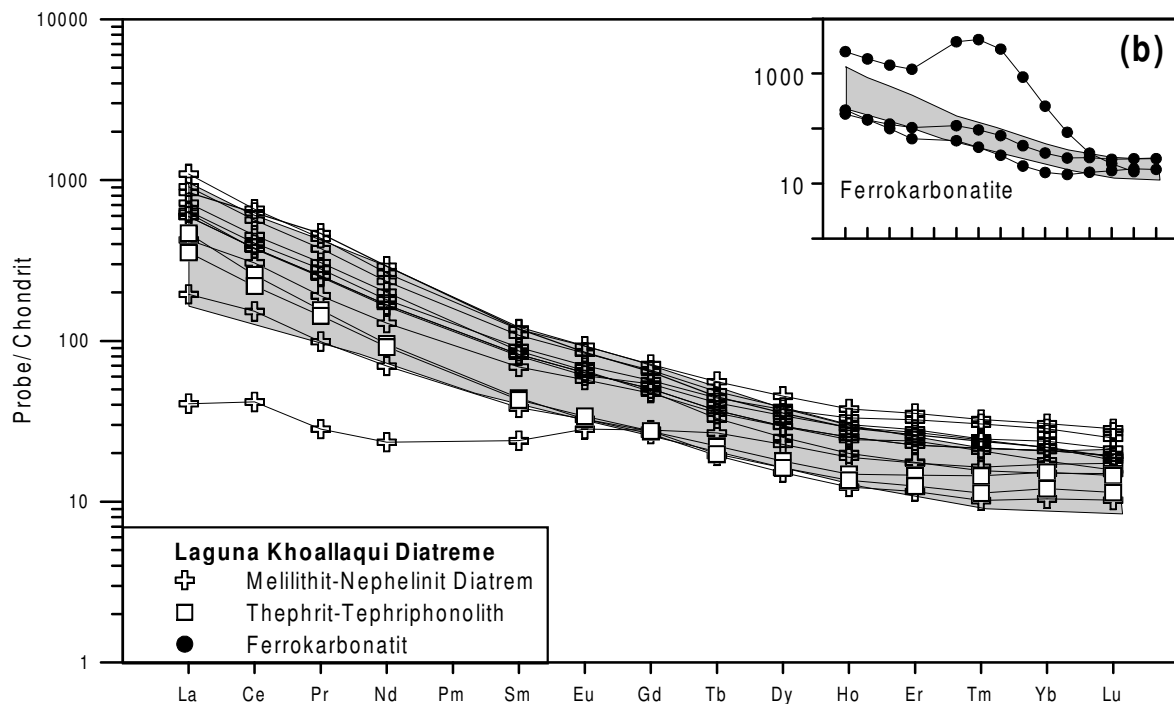
Hohe Gehalte an Ba und Sr kommen vor allem in den phlogopit- bzw. und karbonatreichen Proben der Diatreme vor. Die Zr/Hf-Verhältnisse der Brekzien (Zr/Hf von 28 bis 54) zeigen in Tab. 4.7 sehr variable und für normale magmatische Gesteine ungewöhnlich hohe Werte. Solche Werte könne jedoch auch bei Kimberliten beobachtet werden (Fesq et al., 1975).

Im Vergleich zu den Diatremen haben die **assoziierten tephritisch-phonolithischen Gesteine** in Abb. 4.24 sehr ähnliche Verteilungsmuster. Sie unterscheiden sich lediglich durch leicht höhere Gehalte an U sowie geringere Gehalte an Seltenen Erden. Die **ferrokarbonatitischen Gänge** und Linsen der Diatreme kennzeichnen dagegen stark abweichende, karbonatit-typische Verteilungsmuster mit z.T. sehr starken Anreicherungen an Th (1600 ppm), Nb (1550 ppm) und den leichten und mittleren Seltenen Erden (s.u.) (Tab. 4.7, Abb. 4.24b). Th ist um das zwanzigtausendfache gegenüber dem Primitiven Mantel angereichert.

Das Spurenelement-Verteilungsmuster der Diatreme entspricht weitgehend dem der melilithitischen und nephelinitischen Ganggesteine der Ayopaya-Provinz (graues Feld in Abb. 4.24). Diese weisen lediglich z.T. stärkere Anreicherung an Nb und leichten Seltenen Erden sowie im Durchschnitt niedrigere K-Gehalte auf.

### Verteilung der Selten Erden

Die ultramafischen Brekzien der Laguna Khoallaqui kennzeichnet ein sehr einheitliches und regelmäßiges SEE-Verteilungsmuster ohne Anomalien (Abb. 4.25). Die Kurven in Abb. 4.25 zeigen einen kontinuierlichen Anstieg im Grad der SEE-Anreicherung von den schweren zu den leichten Seltenen Erden. Das La/Yb-Verhältnis zeigt Werte zwischen 20 und 40, die im Bereich der anderen magmatischen Silikatgesteine der Ayopaya-Provinz liegen. Lediglich eine spätintrusive Olivin-Karbonat-Phlogopit-Linse (Probe II01a) zeigt ein abweichendes Verteilungsmuster mit einem sehr flachen Kurvenverlauf und sehr niedrigen SEE Gehalten. Sie spiegelt wahrscheinlich eine hydrothermale Phase des Diatremes wider.



**Abb. 4.25:** SEE-Verteilungsmuster der Diatreme der Laguna Khoallaqui und der assoziierten Ganggesteine im Vergleich zu den basischen bis ultrabasischen Ganggesteinen der Ayopaya-Provinz (graues Feld). (b) Vergleich der Diatreme mit den assoziierten Ferrokarbonatiten. Normierungsfaktoren nach Evensen (1978).

Die meisten Proben zeigen hohe Gehalte an La (100-200 ppm) und Ce (200-400 ppm), wobei sie bis 1000-fach gegenüber dem Primitiven Mantel angereichert sind (Abb. 4.25).

Das SEE-Verteilungsmuster der Diatreme entspricht dem der ultramafischen bis mafischen Ganggesteine der Ayopaya-Provinz (graues Feld in Abb. 4.25). Im Vergleich zu den Ganggesteinen zeigen sie jedoch eine im Durchschnitt höhere Gesamtanreicherung an Seltenen Erden.

Die ultramafischen Brekzien der Diatreme und die assoziierten **tephritisch-phonolithischen Gänge** haben sehr ähnliche SEE-Verteilungsmuster, wobei die Gänge eine im Durchschnitt geringere SEE-Gesamtanreicherung und einen leicht stärkeren Anstieg bei den leichten Seltenen Erden aufweisen.



Das SEE-Verteilungsmuster der mit den Diatremen assoziierten **Karbonatit-Phasen** (Abb. 4.25b) ist im Vergleich zu den Silikatgesteinen durch eine starke Anreicherung an leichten und eine ungewöhnlich starke Anreicherung bei den mittleren SEE („Katzenbuckel“) gekennzeichnet. Ferrokarbonatit I 70a erreicht dabei Gehalte von 590 ppm Sm, 240 ppm Eu und 570 ppm Gd (Tab. 4.7). Die ungewöhnlichen Verteilungsmuster der Karbonatit-Phasen der Diatreme ähneln stark denen anderer karbonatitischer Gangvorkommen im Ayopaya-Gebiet (z.B. Abb. 4.11 oder 4.14).

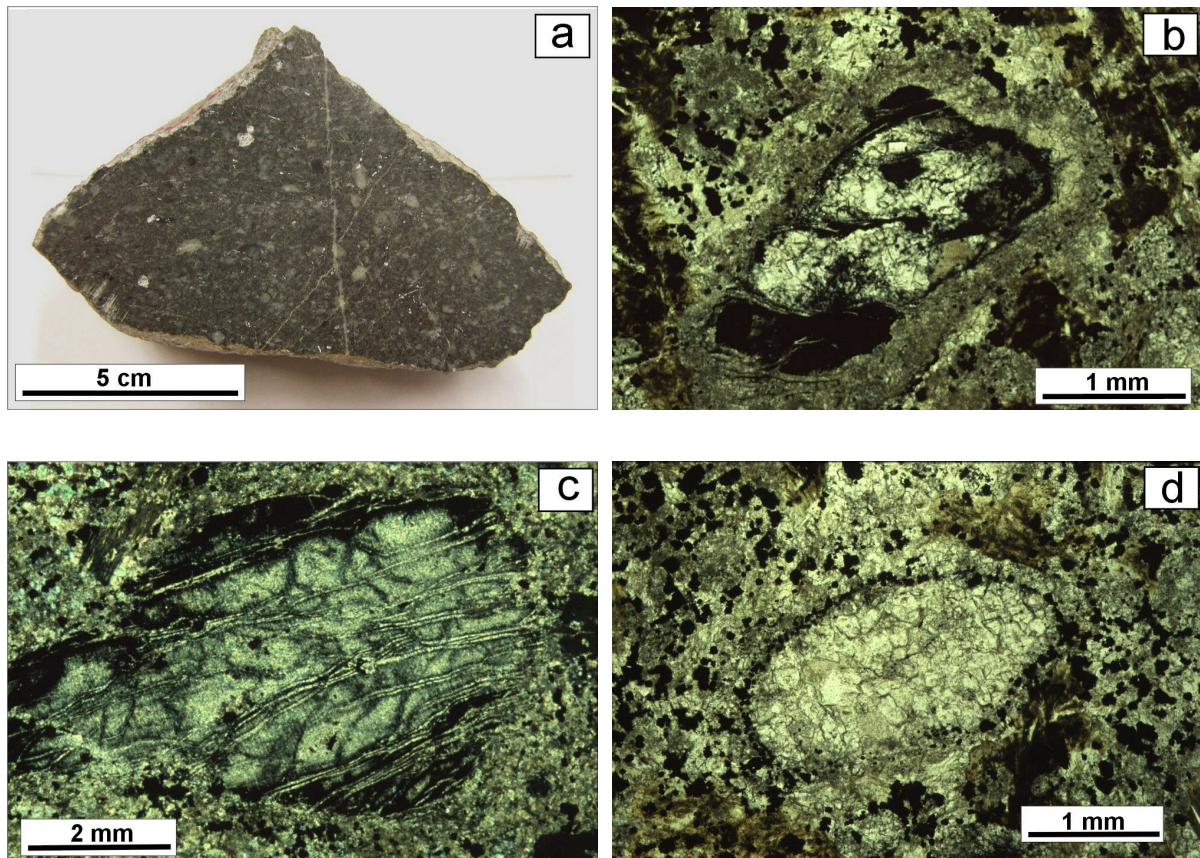
#### 4.2.6 *Kimberlitischer Gang von Independencia*

Nur wenige km NE von Independencia tritt in ordovizischen Sedimentgesteinen der Anzaldo-Formation ein stark alterierter, kimberlitischer Gang auf. Der Gang streicht NW-SE und ist auf einer Länge von ca. 400 m in der Böschung des Fahrweges zwischen den Dörfern Manzanani und Walliquiani aufgeschlossen. Die genaue Mächtigkeit des Ganges ist unbekannt, liegt aber sicherlich bei mehr als 5 m.

Durch die starke Alteration bzw. die Karbonatisierung des Gesteins sind die primären silikatischen Mineralphasen nahezu vollständig umgewandelt. Die Klassifikation des Ganges als Kimberlit erfolgte vor allem an Hand der geochemischen Daten.

Ein direkter Bezug zwischen den alluvialen Diamanten und dem Kimberlit konnte nicht hergestellt werden. Zwei ca. 30 kg schwere Proben des Kimberlitganges von Independencia wurden in Kanada auf Mikrodiamanten untersucht, das Ergebnis war jedoch negativ.

Die aktuelle petrographische und geochemische Definition des Begriffs Kimberlit (Woolley et al., 1996) beruht vor allem auf den Arbeiten von Clement et al. (1984), Mitchell (1986) und Mitchell (1995). Viele Mineralphasen, die häufig in Kimberliten auftreten und oft sogar als charakteristische Bestandteile angesehen werden (Indikatormineralien) wie z.B. Pyrop, Chromdiopsid oder auch Diamant, gehören nicht zur magmatischen Mineralparagenese der Kimberlite, sondern repräsentieren Xenokristalle. Sie sind somit kein obligatorischer Bestandteil der petrographischen Begriffsdefinition von Kimberlit (z.B. Woolley et al., 1996; Scott-Smith, 1996). Kimberlite wurden früher in Gruppe I-Kimberlite (Syn. basaltische Kimberlite) und Gruppe II-Kimberlite (Syn. Glimmer-Kimberlite) unterteilt (Wagner, 1914; Dawson 1967). Auf Grund der deutlichen mineralogischen, geochemischen (v.a. Isotopengeochemie, vgl. Abb. 5.1) und petrogenetischen Unterschiede (Smith et al., 1985; Skinner, 1989) werden Gruppe II-Kimberlite, die nur in Südafrika auftreten, inzwischen zu einer eigenen Gesteinsfamilie zusammengefaßt (Mitchell, 1995; Woolley et al. 1996). Die von Mitchell (1995) vorgeschlagene Umbenennung der Gruppe II-Kimberlite in „Orangeite“ (nach Wagner, 1928) wird noch diskutiert (Woolley et al., 1996). Die Gruppe I-Kimberlite werden nach Smith et al. (1985) auf Grund von charakteristischen geochemischen Mustern und dem unterschiedlichen geologischen Auftreten (*on-craton/off-craton*) in die Untergruppen IA und IB unterteilt. Gruppe IB-Kimberlite treten dabei eher in den kratonalen Randbereichen (*off-craton*) auf. Im Vergleich zu den Gruppe IA-Kimberliten (*on-craton*) zeigen sie niedrigere Gehalte an SiO<sub>2</sub> und höhere Gehalte an CaO, FeO<sub>ges</sub> und Volatilen (v.a. CO<sub>2</sub>) sowie an einigen inkompatiblen Elementen (z.B. Nb, Y) (Smith et al., 1985).



**Abb. 4.26:** Fototafel: (a) Kimberlit von Independencia (Handstück). Grünlich-weiße, porphyrische Olivin-Pseudomorphosen in dunkelgrauer, feinkörniger Calcit-Serpentin-Matrix (b) Karbonat-Serpentin-Pseudomorphose nach porphyrischem Olivin oder Pyroxen. (c) Serpentinisierter, opakisierter Einsprengling mit Olivin-typischen Umwandlungsspuren aus hellgrauem Chrysotil (d) Karbonat-Pseudomorphose zeigt die Form eines typischen Olivin-Xenokristalls.

#### 4.2.6.1 Petrographie des Kimberlits

Bei dem kimberlitischen Gang von Independencia handelt es sich um ein porphyrisches Gestein mit 0.2-0.6 cm großen, gerundeten, grünlich-weißen Einsprenglingen in einer feinkörnigen dunkelgrau bis schwarzen Grundmasse (Abb. 4.26a). Die porphyrischen Einsprenglinge haben eine überwiegend karbonatische Zusammensetzung und repräsentieren wahrscheinlich Pseudomorphosen nach primären Silikatmineralen wie Olivin oder Pyroxen. Der Anteil der Einsprenglinge am Gesamtgestein liegt bei ca. 25-30%. Daneben treten in deutlich geringerer Anzahl (2-5%) auch hypidiomorphe, 1-3 mm große, schwarze Einsprenglinge auf. Im Handstück lassen sich in der Serpentin- und Karbonat-reichen Grundmasse feinkörnige, silbrig-graue Glimmeraggregate erkennen. Xenolithe treten nicht auf. Stark alterierte Proben des Kimberlits erscheinen hellgrau und sind von einem Stockwerk aus Karbonatgängen durchzogen.

Im **Dünnschliff** ist erkennbar, dass die Einsprenglinge aus feinkörnigen Gemengen von Karbonat und/oder Serpentin bestehen (Abb. 4.26b; c, d). Während die Karbonate der Matrix in der Regel calcitisch sind, haben die Karbonatphasen der Einsprenglinge meist eine dolomitische Zusammensetzung. Die Einsprenglinge haben die typische gerundete bis maximal hypidiomorphe Form von Olivin- oder Pyroxen-Phänokristallen bzw. -Makrokristallen. Sie sind teilweise von mikrokristallinen bis kryptokristallinen Säumen aus Serpentin umgeben, die autholitische bzw. *pelletal-lapilli*-Texturen erahnen lassen. Bei den schwarzen Einsprenglingen (s.o.) handelt es sich um fast opake, kryptokristalline, pseudomorphe Aggregate aus Serpentin/Talk und Tonmineralen. In diesen Einsprenglingen treten parallel-faserige Aggregate aus hellgrauem **Chrysotil** auf, die stark an die typischen Umwandlungsspuren bei der Serpentinisierung von Olivin entlang von Rissen und Spaltebenen erinnern (Abb. 4.26c). Zwischen den Einsprenglingen treten mm-große, leistenförmige Biotit- oder Phlogopit-Relikte auf, die vollständig in **Hydroglimmer** umgewandelt sind. Diese zeigen meist eine schmutzig braune Eigenfarbe, die die anomal grau-braune Interferenzfarbe überlagert. Andere Glimmerrelikte erscheinen fast vollständig opakisiert. Der Anteil an Hydroglimmer am Gesamtgestein liegt bei max. 10 Vol.%.

Die **Grundmasse** des Kimberlits ist sehr inhomogen zusammengesetzt. Sie besteht aus stark variierenden Anteilen an fein- bis kryptokristallinem Serpentin und Karbonat. Das häufige Auftreten von <1 mm-großen, hypidiomorphen bis idiomorphen Karbonat-Pseudomorphosen nach Olivin/Pyroxen belegt einen ursprünglich hohen Anteil an mafischen Mikrophanokristallen (>10 Vol.%) in der Grundmasse. Des weiteren enthält die Grundmasse hohe Gehalte an mikrokristallinen (<0.3 mm), hypidiomorphen bis idiomorphen **Opakphasen**. Es handelt sich dabei vor allem um Chromit, Magnetit, aber auch Ilmenit und Pyrit. Diese Mineralphasen erscheinen meist dispers, z.T. aber auch konzentriert in den Säumen der porphyrischen Einsprenglinge (Abb. 4.26d) oder in den Spaltebenen der Hydroglimmer.

Weitere akzessorische Mineralphasen sind unregelmäßig verteilte Mikrokristalle von Monticellit, Perowskit, Monazit, Zirkon und Rutil. Apatit und Baryt treten vor allem in den Spaltebenen der Hydroglimmer auf.

Entsprechend seinem Auftreten und seiner mineralogischen Zusammensetzung kann der kimberlitische Gang von Independencia auch als **karbonatisierter, hypabyssaler Serpentin-Calcit-Kimberlit** bezeichnet werden.

#### 4.2.6.2 Geochemie des Kimberlits

Durch die komplexe Petrographie der Kimberlite sind insbesondere die Hauptelementgehalte starken Schwankungen unterworfen. Archetypische Kimberlite sind nach Mitchell (1986) ultrabasische Gesteine (25-35 Gew.% SiO<sub>2</sub>) mit hohen MgO-Gehalten (25-30 Gew.%), niedrigen Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalten (>5 Gew.%) und hohen Gehalten an Volatilen (>10 Gew.% H<sub>2</sub>O+CO<sub>2</sub>). Die CaO-Gehalte schwanken stark abhängig vom Karbonatgehalt zwischen 3 und 15 Gew.%. Kimberlite sind in der Regel *potassic* (Na<sub>2</sub>O/K<sub>2</sub>O <0.5), wobei die Na<sub>2</sub>O-Gehalte zumeist unter 0.5 Gew.% liegen.

### Hauptelemente

In Tab. 4.7 sind die geochemischen Daten von zwei unterschiedlich stark alterierten Proben des Kimberlitganges von Independencia gegeben. Es handelt sich um ein ultrabasisches Gestein mit sehr niedrigen  $\text{SiO}_2$ -Gehalten ( $< 30$  Gew.%). In Folge der geringen  $\text{SiO}_2$ -Gehalte liegen die Proben außerhalb des Geltungsbereiches des TAS-Diagramms (Abb. 4.2).

Die Proben zeigen Kimberlit-typische, sehr hohe Gehalte an Volatilen mit  $(\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2) > 19$  Gew.%. Diese spiegeln neben der Serpentinisierung und Karbonatisierung wahrscheinlich auch einen hohen primären Karbonatgehalt der Kimberlite wider. Nach Clement (1982) kennzeichnen hypabyssale, unalterierte Kimberlite  $\text{CO}_2$ -Gehalte zwischen 3-17 Gew.%.

Durch die Karbonatisierung der mafischen Mineralphasen wie Olivin und Pyroxen sind die MgO-Gehalte der Ayopaya-Proben (21-22 Gew.% MgO) etwas niedriger als bei den meisten Kimberliten (25-30 Gew.% MgO nach Scott-Smith, 1996). Trotzdem zeigen die beiden Proben die höchsten MgO-Gehalte aller im Ayopaya-Gebiet analysierten silikatischen Gesteine. Dies spiegelt sich auch in höheren Magnesiumzahlen mit Werten von 78 bis 79 wieder (Tab. 4.7). In Abb. 4.22 plotten die beiden Gangproben von Independencia im Kimberlit-Feld. Im Vergleich zu den melilititischen und nephelinitischen Gesteinen der Ayopaya-Provinz zeigen sie deutlich geringere Gehalte an Aluminium. Die Werte für die beiden Kimberlit-Proben liegen kimberlit-typisch unter 5 Gew.%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Tab. 4.7).

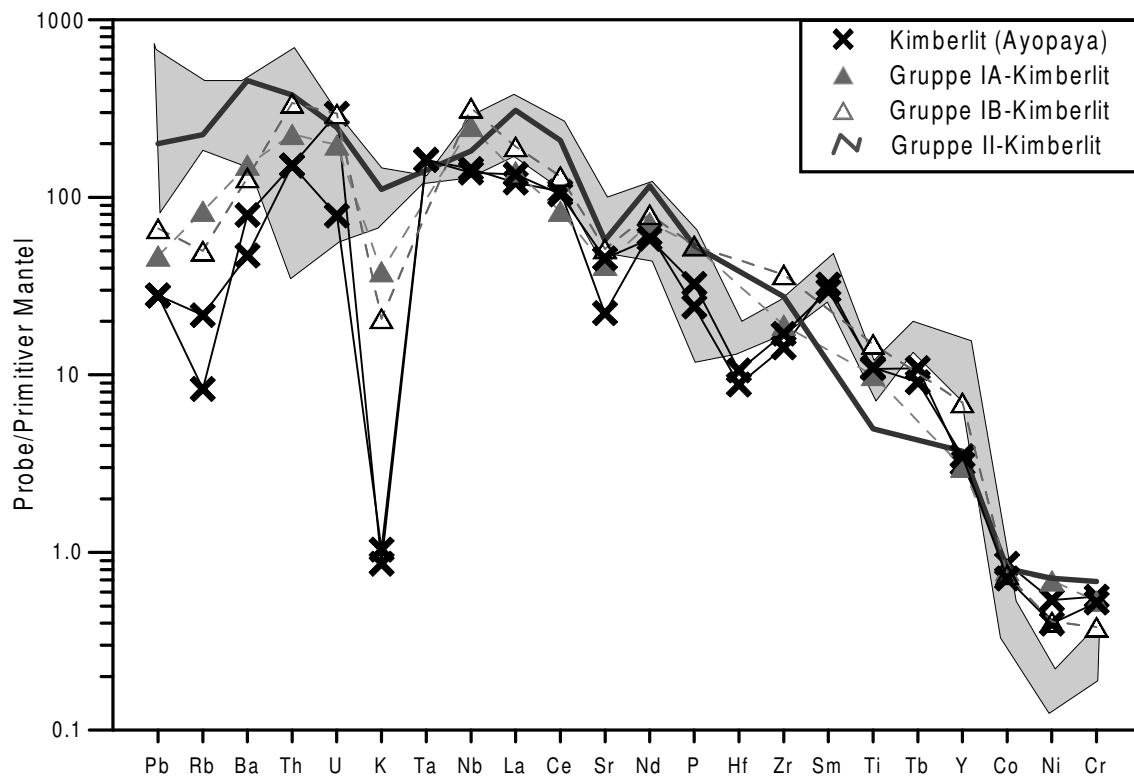
Trotz der starken Karbonatisierung erreichen die beiden Kimberlitproben aus Ayopaya nur moderate CaO-Gehalte zwischen 10 und 12 Gew.%. Dies spricht für einen eher niedrigen primären CaO- respektive Karbonat-Ausgangsgehalt der Ganggesteine.

Per definitionem sind Kimberlite kaliumbetonte Gesteine, d.h. sie sind *potassic* bis *ultrapotassic* ( $\text{K}_2\text{O} > \text{Na}_2\text{O}$ ). Die Proben aus Ayopaya zeigen dagegen sehr niedrige  $\text{K}_2\text{O}$ -Gehalte (max. 0.03 Gew.%), die wahrscheinlich aus der durchgreifenden Umwandlung des primären Phlogopits (s.o.) resultieren. Bei diesem Prozess werden die Alkalien durch Wasserstoff- bzw. Hydronium-Ionen ersetzt.

### Spurenelemente

Die Kimberlite aus dem Ayopaya-Gebiet sind in Tab. 4.7 vor allem durch sehr hohe Gehalte an Cr (bis 1500 ppm) und Ni ( $> 800$  ppm) gekennzeichnet, die ein wichtiges diagnostisches Merkmal zur Klassifikation von Kimberliten darstellen. Die Cr- und Ni-Gehalte des Kimberlitganges sind deutlich höher als die aller anderen magmatischen Silikatgesteine des Ayopaya-Gebiets (z.B. Tab. 4.8).

Die Spurenelement-Verteilungsmuster der Ayopaya-Kimberlite (Abb. 4.27) ähneln sehr stark denen von durchschnittlichen Gruppe I-Kimberliten (Gruppe IA- und Gruppe IB-Kimberlite nach Scott-Smith, 1996). Sie zeigen die typischen negativen Anomalien für Rb, K und Sr sowie relativ niedrige Werte für Pb, Ba und P. Die negativen Anomalien für Hf bei gleichzeitig hohen Zr/Hf-Verhältnissen (48 bzw. 60), resultieren wahrscheinlich aus analytischen Problemen bei der Hf-Bestimmung.

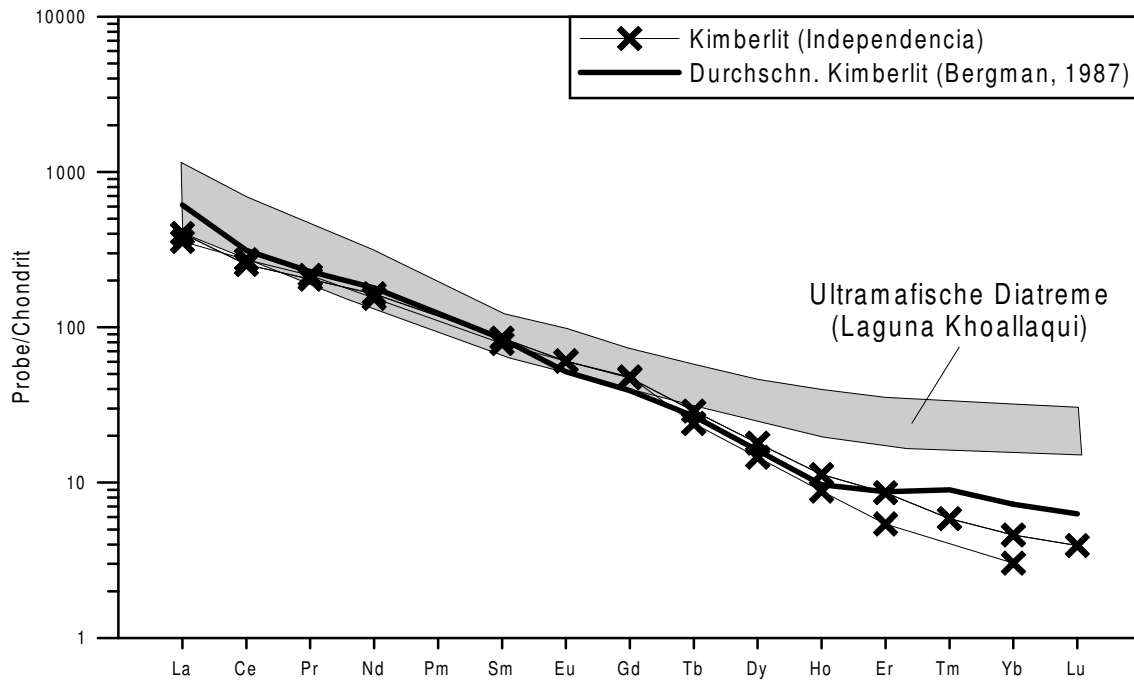


**Abb. 4.27:** Spurenelement-Verteilung des Kimberlits von Independencia im Vergleich zu durchschnittlichen Kimberliten (nach Smith et al., 1985; Scott-Smith, 1996) und den ultramafischen Diatremen der Ayopaya-Provinz (graues Feld).

Einige inkompatible Spurenelemente, z.B. Th, U, Ta, Nd und die leichten Seltenen Erden zeigen eine mehr als 100-fache Anreicherung gegenüber den Werten des Primitiven Mantels. Das Spurenelement-Verteilungsmuster des Kimberlitganges von Independencia unterscheidet sich deutlich vom dem der ultramafischen, melilithitisch-nephelinitischen Diatreme aus dem Ayopaya-Gebiet (graues Feld in Abb. 4.27). Die Kimberlite zeigen geringere Anreicherung an einigen inkompatiblen Spurenelementen wie Pb, Rb, Ba, Sr und den Seltenen Erden.

### Verteilung der Seltenen Erden

Das Chondrit-normierte SEE-Verteilungsmuster des Kimberlitganges von Independencia in Abb. 4.28 entspricht dem eines durchschnittlichen Kimberlits nach Bergman (1987). Charakteristisch für Kimberlite ist die starke Anreicherung der leichten Seltenen Erden (100 ppm La, 160 ppm Ce) sowie ein starkes Gefälle hin zu den schweren Selten Erden. Dies resultiert in einem hohen  $\text{La/Yb}_n$ -Verhältnis (87,2), das deutlich höher ist als das der andern magmatischen Silikatgesteine aus dem Ayopaya-Gebiet (z.B. Tab. 4.2; 4.7; 4.8) sowie vieler Karbonatite (Tab. 4.3). Das typische SEE-Verteilungsmuster der Kimberlite wird im allgemeinen auf residualen Granat bei der niedrig-gradigen partiellen Schmelzbildung im Mantel zurückgeführt (z.B. Alibert et al., 1983; Ringwood et al., 1992).



**Abb. 4.28:** Chondrit-normierte, SEE-Verteilungsmuster des Kimberlitgangs von Independencia im Vergleich zu einem durchschnittlichen Kimberlit nach Bergman (1987) sowie den ultramafischen Brekzien der Laguna Khoallaqui (graues Feld) (Normierungsfaktoren nach Evensen, 1978).

Die ultramafischen, melilithitischen bis nephelinitischen Brekzien der Laguna zeigen wie auch die anderen silikatischen Magmatite der Ayopaya-Provinz ein flacheres SEE-Verteilungsmuster bzw. deutlich niedrigere La/Yb<sub>n</sub>-Verhältnisse mit Werten < 40 (Tab. 4.7).

## 5 Isotopengeochemie

### 5.1 Rb/Sr- und Sm/Nd-Isotopie

Eine Suite von 17 repräsentativen Proben wurde zur Bestimmung der Rb/Sr- und Sm/Nd-Verhältnisse sowie der Sr- und Nd-Isotopie ausgewählt. Sie umfasst die im Ayopaya-Gebiet auftretenden Karbonatit-Typen, silikatischen Intrusivgesteine, ultramafischen Ganggesteine und Diatreme sowie zwei Proben des Kimberlitganges. Die gemessenen Daten (Tab. 5.1) wurden auf ein initiales Alter von 100 Ma umgerechnet.

#### 5.1.1 Analytik

Die Analysen wurden von Dr. Boris Belyatsky am Institut für Präkambrische Geologie und Geochronologie in St. Petersburg/Russland sowie von Dr. Friedrich Lucassen am GeoForschungsZentrum Potsdam (GFZ) durchgeführt. Die Messungen in St. Petersburg (Proben I6a, I19, I22, I29, I30, I34, I36, I46, I81 und AY22) erfolgten mit einem Finnigan MAT-261 Massenspektrometer (mit acht Kollektoren). Die  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ -Verhältnisse wurden messungsintern auf  $^{148}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0.241570$  normalisiert. Der Mittelwert der  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  Verhältnisses für den La Jolla-Standard lag bei 0.511860. Die Sr-Isotopenzusammensetzung wurde messungsintern auf  $^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 8.37521$  normiert. Der Wert für den Sr-Isotopenstandard SRM-987 lag während der Messungen bei  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.710248 \pm 15$  ( $2\sigma$ , bei 16 Durchgängen). Die  $2\sigma$ -Fehler für  $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$  und  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  waren  $\pm 0.3\%$  und  $\pm 0.000015$  sowie für  $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Rb}$   $\pm 0.5\%$  und  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} \pm 0.000025$  nach den Ergebnissen multipler Standardmessungen (externe Reproduzierbarkeit). Der  $2\sigma$ -Fehler für  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  und  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  in Tab. 5.1 repräsentiert die messungsinterne Genauigkeit. Der Blindwert lag bei 0.01 ng für Sm, 0.05 ng für Nd, 0.05 ng für Rb und 0.2 ng für Sr.

Die Werte für den BCR-1 Standard sind: Sr = 335.8 ppm, Rb = 47.16 ppm, Sm = 6.487 ppm, Nd = 28.45 ppm,  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.705053 \pm 11$ ,  $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Rb} = 0.40615$ ,  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0.512663 \pm 9$ ,  $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd} = 0.13829$ . Das  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ -Verhältnis des La Jolla-Standards variierte von 0.511875 bis 0.511912 um einem Mittelwert von  $0.511894 \pm 10$  ( $n=57$ ).

Die Analysen in Potsdam (Proben I1, I28, I53a, I74, I77, I78 und I79) erfolgten mit einem Finnigan MAT-262 Massenspektrometer (9 Kollektoren). Für analytische Details siehe Lucassen et al. (2002).

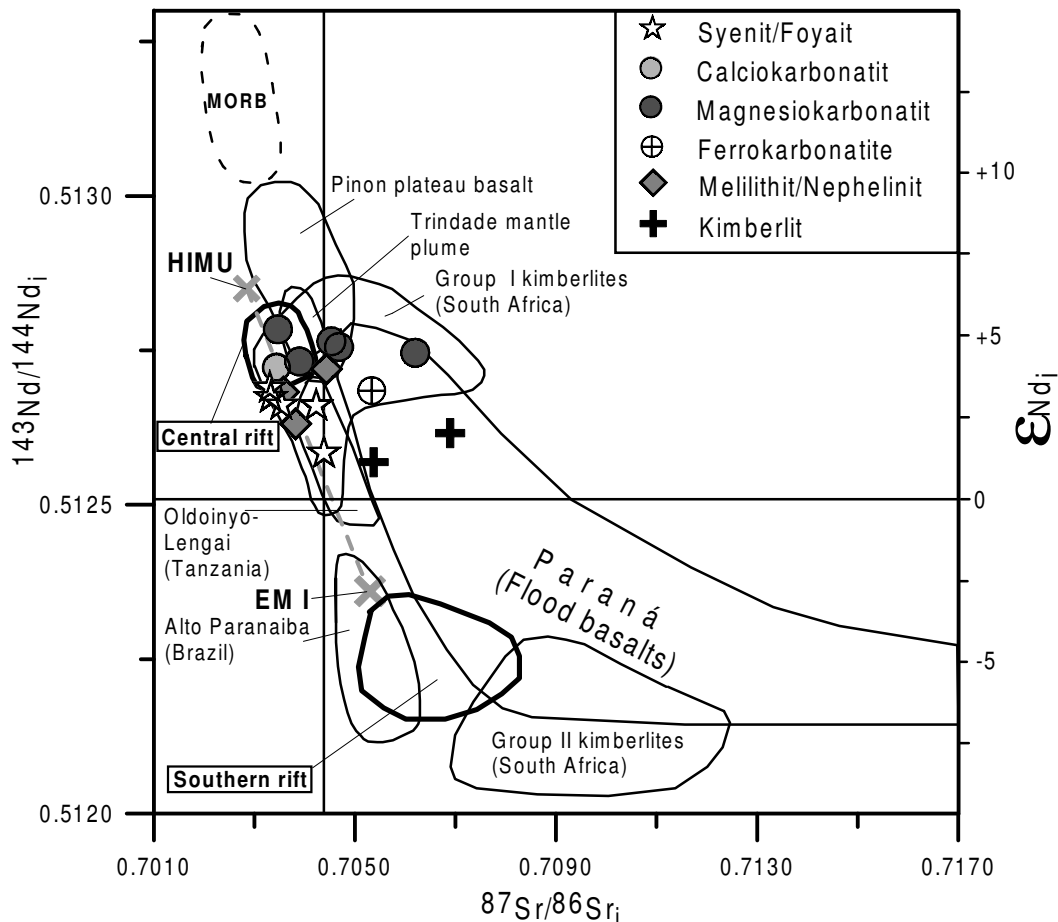
#### 5.1.2 Ergebnisse

Alle Proben in Tab. 5.1 zeigen positive, z.T. hohe  $\epsilon_{\text{Nd}}$ -Werte (1.2 bis 5.4) und meist niedrige  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnisse ( $< 0.707$ ). Der überwiegende Teil der Proben plottet im *depleted mantle*-Sektor von Abb. 5.1. Lediglich drei der Karbonatitproben und die Kimberlite zeigen erhöhte  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnisse (0.7045-0.7069).



**Tab. 5.1:** Sm-Nd- und Rb-Sr-Isotopendaten für magmatische Gesteinsproben der Ayopaya-Provinz. Die Nd- und Sr-Daten wurden auf ein initiales Alter von 100 Ma umgerechnet.

Probe	Gestein	Sm (ppm)	Nd (ppm)	$^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	$(^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_i$	$\epsilon_{\text{NdT}}$	Rb (ppm)	Sr (ppm)	$^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	$(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_i$
<b>Cerro Sapo-Komplex</b>												
I 28	Nephelin-Syenit	9.6	62.5	0.093	0.512734	5	0.512673	3.1	198	0.437	0.703946	5 0.703325
I 29	Ijolith	11.0	66.6	0.100	0.512727	15	0.512662	2.9	120	0.247	0.703887	18 0.703466
I 30	Foyait	6.5	40.6	0.098	0.512753	17	0.512689	3.5	223	0.360	0.703821	17 0.703207
I 19	Camptonit	14.5	90.0	0.097	0.512525	8	0.512682	3.3	169	0.093	0.703714	27 0.703556
I 22	Ferrokarbonatit	183	752	0.147	0.512781	11	0.512685	3.4	37.1	0.012	0.705351	31 0.705331
I 53a	Calciokarbonatit	88.8	640	0.090	0.512782	5	0.512723	4.1	12.1	0.002	0.703441	6 0.703439
<b>Cerro San Cristobal</b>												
I 34	Hornblende-Syenit	7.2	45.2	0.097	0.512647	12	0.512584	1.4	207	0.883	0.705639	33 0.704133
<b>Cerro Quenamari</b>												
I 46	Theralith	9.9	51.7	0.116	0.512736	14	0.512660	2.9	89.5	0.230	0.704558	17 0.704166
<b>Chiaracke-Karbonatit</b>												
I 74	Magnesiokarbonatit	182	1371	0.080	0.512785	8	0.512732	4.3	55.0	0.025	0.703930	4 0.703894
I 77	Magnesiokarbonatit	109	807	0.082	0.512809	9	0.512756	4.9	20.0	0.073	0.704787	5 0.704684
I 78	Magnesiokarbonatit	102	852	0.072	0.512812	8	0.512765	4.8	2.0	0.007	0.704542	23 0.704533
I 79	Magnesiokarbonatit	129	1075	0.073	0.512793	7	0.512746	4.6	5.0	0.008	0.706211	8 0.706199
I 81	Magnesiokarbonatit	253	2144	0.071	0.512831	5	0.512784	5.4	0.7	0.004	0.703473	22 0.703468
<b>Ultrabasische Gänge und Diatreme</b>												
I 36	Nephelinit	8.9	46.0	0.116	0.512796	12	0.512720	4.1	79.4	0.153	0.704651	20 0.704391
I 6a	Melilith. Diatrem	16.8	101	0.101	0.512697	11	0.512631	2.3	213	0.378	0.704362	25 0.703718
AY 22	Kimberlit	14.3	83.5	0.104	0.512637	6	0.512569	1.2	2.8	0.018	0.705398	32 0.705373
I 1	Kimberlit	13.1	77.9	0.102	0.512683	6	0.512616	2.1	22.0	0.170	0.707137	4 0.706853



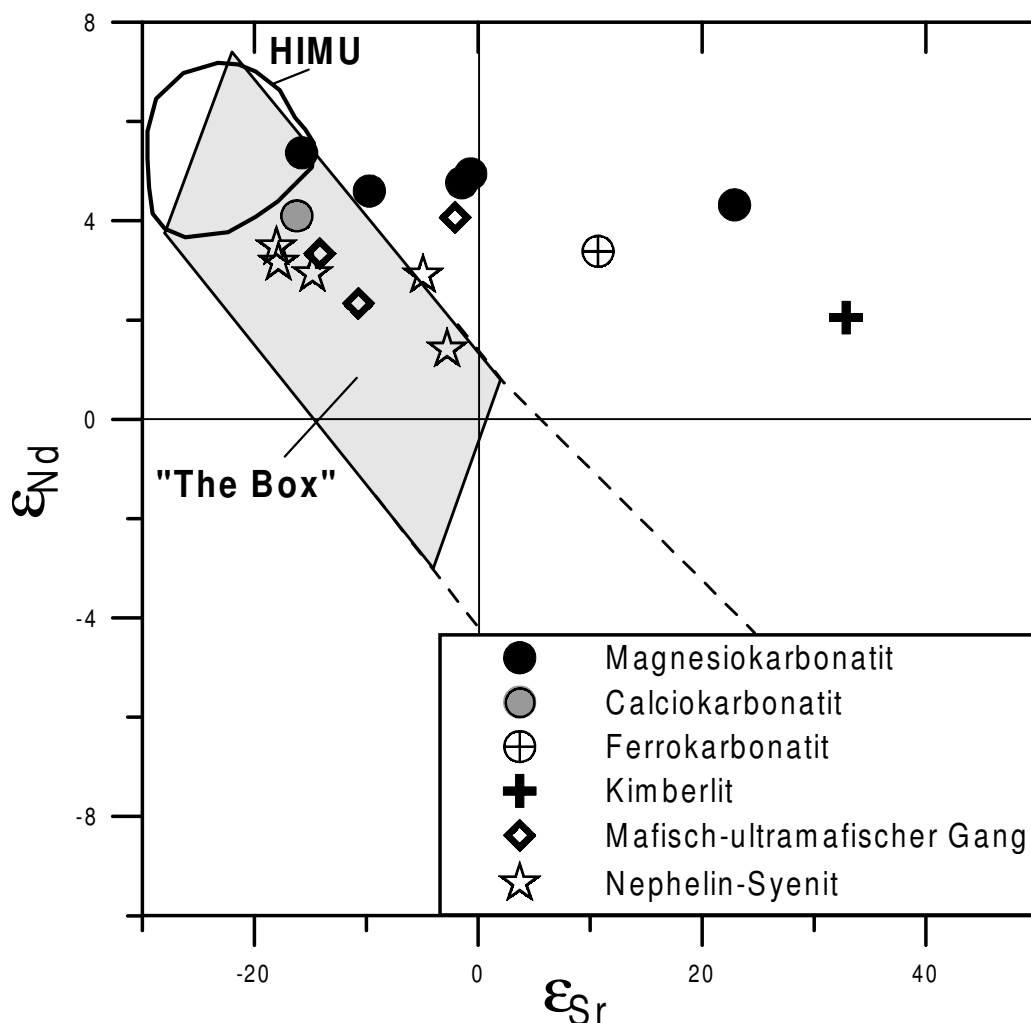
**Abb. 5.1:** Verteilungsdiagramm der initialen Sr- und Nd-Isotopenverhältnisse von Proben aus der Ayopaya-Provinz im Vergleich mit ähnlichen Gesteinsvorkommen in Südamerika und anderen Teilen der Welt. Gruppe I- und Gruppe II-Kimberlite (Kramers et al., 1981; Smith, 1983), Oldoinyo Lengai (Bell & Dawson, 1995), Paraná-Basalte (Hawkesworth, et al., 1986; Petrini et al., 1987), „Central Rift“ und „Southern Rift“ (Lucassen et al., 2002), Piñon-Plateau Basalte (Reynaud et al., 1999), Trindade Island (Siebel et al., 2000). Mid-ocean ridge-Basalte MORB (White & Hofmann, 1982; O’Nions et al., 1977), HIMU und EM-I (Hart et al., 1992). CHUR und Bulk Earth wurden auf 100 Ma umgerechnet.

Die Magnesiokarbonatite aus Chiaracke zeigen die höchsten  $\epsilon_{Nd}$ -Werte (4.3 bis 5.4) der Proben aus dem Ayopaya-Gebiet und zeichnen sich durch eine hohe Spannweite bei den  $^{87}Sr/^{86}Sr$ -Verhältnissen aus, die von sehr niedrigen Werten (0.7035) bis zu relativ radiogenen Werten (0.7062) reicht (Abb. 5.1). Die Probensuite vom Cerro Sapo-Komplex, die sowohl die silikatischen Intrusivgesteine (Nephelin-Syenite, Foyaite, Ijolithe) als auch den Calciokarbonatit-Körper umfasst, bildet ein eng begrenztes Feld ( $\epsilon_{Nd}$  2.9 bis 4.1,  $^{87}Sr/^{86}Sr$  0.70321 bis 0.70347) im *depleted mantle*-Sektor von Abb. 5.1. Die Calciokarbonatite zeigen dabei die primitivste Isotopen-Zusammensetzung der magmatischen Gesteine des Cerro Sapo-Komplexes, d.h. die höchsten  $^{87}Sr/^{86}Sr$ - (0.70344) und  $\epsilon_{Nd}$ -Werte (4.1). Die Ferrokarbonatit-Probe (I22), die mit dem Sodalith-Ankerit-Baryt-Gang assoziiert ist, kennzeichnet ein erhöhtes  $^{87}Sr/^{86}Sr$ -Verhältnis ( $^{87}Sr/^{86}Sr = 0.70533$ ).

Die zwei Kimberlitproben aus der Ayopaya-Provinz zeigen stark variierende, radiogene  $^{87}Sr/^{86}Sr$ -Verhältnisse, bei positiven  $\epsilon_{Nd}$ -Werten (1.2 bis 2.1), obwohl sie dem gleichen stark alterierten Gang entnommen wurden.

### 5.1.3 Interpretation

Von den untersuchten Karbonatit-Proben der Ayopaya-Provinz plotten in Abb. 5.2 nur die primitivste Magnesiokarbonatit-Probe und der Calciokarbonatit in der sogenannten „Box“ (nach Harmer, 1992), die 80% aller Literaturwerte für Karbonatit einschließt. Die Abbildung belegt den angereicherten Charakter des  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnisses einiger Magnesiokarbonatite. Die hohen  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Werte der Magnesiokarbonatite aber auch die der Kimberlite lassen sich wahrscheinlich auf sekundäre, postmagmatische Prozesse zurückführen. Neben einer schwachen hydrothermalen Überprägung weist der Intrusivkörper von Chiaracke bereichsweise ein engständiges Bruchflächengefüge mit sekundärem Calcit auf, das wahrscheinlich im Zuge der andinen Orogenese entstanden ist. Die relativ hohen und sehr variablen  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnisse der Kimberlit-Proben aus Ayopaya (0.70537-0.70685) lassen sich durch die intensive postmagmatische Karbonatisierung des Ganges erklären (siehe Kap. 4.2.6).



**Abb. 5.2:**  $\epsilon_{\text{Nd}}-\epsilon_{\text{Sr}}$ -Diagramm für Karbonatite nach Harmer & Gittins (1998) bzw. Harmer (1992). Die sogenannte „box“ (graues Feld) umfasst 85% aller aus der Literatur bekannten Werte für primäre Karbonatite.

Das initiale  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ -Verhältnis der Kimberlite ist im Vergleich zu den anderen Magmatiten der Ayopaya-Alkaligesteinsprovinz relativ niedrig ( $\epsilon_{\text{Nd}} = 1.2-2.1$ ), entspricht jedoch dem kretazischen Gruppe I-Kimberlite aus Südafrika (Abb. 5.1).

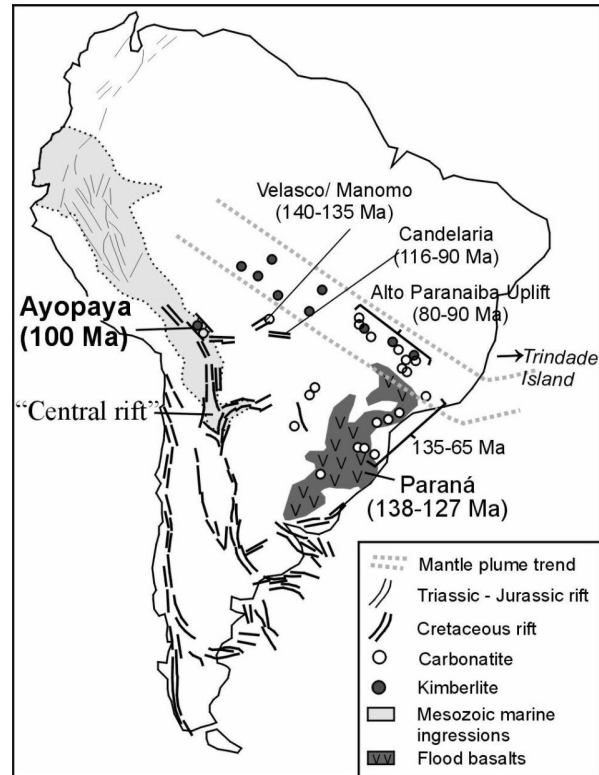
Die syenitischen Gesteine (Nephelin-Syenit, Foyait, Ijolith, Hornblende-Syenit), die ultramafischen Ganggesteine bzw. Brekzien (Melilithit, Nephelinit, Camptonit) sowie der Calciokarbonatit vom Cerro Sapo bilden im *depleted mantle*-Feld von Abb. 5.1 einen linearen Trend hin zu höheren  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnissen und sinkenden  $\epsilon_{\text{Nd}}$ -Werten. Dieser Trend repräsentiert keinen magmatischen Fraktionierungstrend und resultiert nicht aus einer zunehmenden Kontamination, z.B. mit Krustenmaterial. Eine starke Beeinflussung des Isotopensystems durch Krusten-Kontamination ist auf Grund der primär hohen Sr-(>1300 ppm) und Nd-Gehalte (>40 ppm) der beteiligten magmatischen Gesteine eher unwahrscheinlich.

Ähnliche Trends können auch für die meisten alkalinen Gesteinsvorkommen der ostafrikanischen Grabenzonen beobachtet werden, z.B. für Oldoinyo Lengai in Abb. 5.1 (Bell & Simonetti, 1996). Nach Bell & Tilton (2001) spiegeln diese Trends in Ostafrika eine Mischung der beiden Mantel-komponenten HIMU (*high time integrated U/Pb ratio*) und EM-I (*enriched mantle I*) (definiert durch Zindler & Hart, 1986) in einem inhomogenen Mantel wider. Alternative Modelle sehen darin die Mischung einer metasomatisierten EM-I-artigen Lithosphäre mit einer asthenosphärischen HIMU-Komponente z.B. eines Mantel-*plumes* (Bell & Simonetti, 1996; Bizimis et al., 2003).

Ähnlich wie die ostafrikanischen Alkaligesteinskomplexe ist die Ayopaya-Provinz Teil eines kontinentweiten Grabensystems (Abb. 5.3, bzw. Kap. 2.2.2.3). Nephelinit- und Basanitproben aus der Verlängerung des bolivianischen Rifts nach Nord-Argentinien („Central rift“ in Abb. 5.1 nach Lucassen et al., 2002) zeigen die gleichen, stark abgereicherten Mantel-signaturen wie die primitivsten Beispiele aus dem Ayopaya-Gebiet. Nach Lucassen et al. (2002) belegen die Isotopenzusammensetzungen der riftgebundenen Alkaligesteine im Mesozoikum eine nicht-kratonale, spät-proterozoische bis paläozoische Lithosphäre für den Bereich der Zentralen Anden. Dagegen sind die mesozoischen Alkaligesteine des brasilianischen Schildes (z.B. Alto Paranaíba, Abb. 5.1) durch angereicherte EM-I-ähnliche Isotopensignaturen gekennzeichnet (Gibson et al., 1995). Diese Signatur wird auf die Wechselwirkung der archaischen bis proterozoischen, subkratonalen Lithosphäre des Brasilianischen Schildes mit einem Mantel-*plume* (Trindade-*hotspot*, Abb. 5.3) zurückgeführt (Gibson et al., 1995; Siebel et al. 2000).

Die Magnesiokarbonatite aus Chiaracke zeigen die höchsten  $\epsilon_{\text{Nd}}$ -Werte aller Gesteinsproben aus dem Ayopaya-Gebiet und spiegeln somit am ehesten die Zusammensetzung einer der Mantelquellen wider. Die initialen  $\epsilon_{\text{Nd}}$ -Werte der Chiaracke-Proben ( $\epsilon_{\text{Nd}} = 4.3$  bis 5.4) sind auch im Vergleich zu den riftgebunden Karbonatiten aus Ostafrika ( $\epsilon_{\text{Nd}} = 3.5$  bis 4.7) (Bell & Blenkinsop, 1987; Bell & Tilton, 2001) sehr hoch. Die Isotopen-Zusammensetzung der primitivsten Magnesiokarbonatit-Probe ( $\epsilon_{\text{Nd}} 5.4$ ;  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.70347$ ) entspricht annähernd der des HIMU-Reservoirs (Abb. 5.1; 5.2), das als typische *plume*-Komponente interpretiert wird (Bell & Blenkinsop, 1987) bzw. mit recycelter ozeanischer Kruste in Verbindung gebracht wird (Siebel et al. 2000; Helfferich & Wood, 2001).

**Abb. 5.3:** Die Übersichtskarte zeigt das kontinentweite, mesozoische Rifting und die Verbreitung alkaliner magmatischer Gesteine im Zeitraum Jura/Kreide in Südamerika (zusammengefasst nach Ramos & Aleman, 2000; Avila-Salinas, 1989; Woolley, 1989; Jaillard et al., 2000; Tompkins & Gonzaga, 1989; Gibson et al., 1995; Sempere et al., 1998). Die mesozoischen Riftsysteme in Südamerika zeigen eine große Ähnlichkeit zu den zeitgleich entstehenden und bis heute aktiven Grabenzonen in Ostafrika. Im Gegensatz zu Ostafrika handelt es sich bei den südamerikanischen Gräben um *failed rifts* an einem konvergenten Plattenrand, die im Zuge der andinen Orogenese invertiert und erodiert wurden. Die kretazischen Kimberlite und Alkaligesteinskomplexe von Zentral-Brasilien (z.B. von Alto Paranaíba) werden auf die Kontinent-Drift über einen Hotspot zurückgeführt, der sich heute im Bereich der Trindade- und Juan-Fernandez Inseln im Südatlantik befindet (Gibson et al., 1995).



Die meisten Magnesiokarbonatit-Proben plotten in Abb. 5.1 und 5.2 im Bereich von typischen *ocean-island*-Karbonatiten (Abb. 5.2, nach Harmer & Gittins, 1998) bzw. *ocean-island*-Basalten (z.B. Trindade-Inland, Piñon-Basalte). Bei den kretazischen Piñon-Plateau-Basalten in Abb. 5.1 handelt es sich um ein ozeanisches Terran, das in Ecuador an den Ostrand Südamerikas akkretioniert wurde. Nach Reynaud et al. (1999) repräsentieren die Basalte einen mesozoischen, südostpazifischen *mantle plume*.

Die Sr-Nd-Isotopenzusammensetzung der Magnesiokarbonatite aus Chiaracke belegt den Einfluß einer abgereicherten, asthenosphärischen Mantelquelle auf den Magmatismus im Ayopaya-Gebiet. Trotz der starken Ähnlichkeit zu den ostafrikanischen Alkaligesteinsvorkommen, sowohl in der Isotopenzusammensetzung als auch im geotektonischen Auftreten, erfordert eine solche Asthenosphärenkomponente jedoch nicht notwendigerweise die Existenz eines subandinen *mantle plumes*. Als Ursache für das mesozoische Rifting in den Zentralen Anden ist eine „einfache“ Asthenosphären-Aufwölbung durch die spezielle geotektonische Entwicklung der Plattenkonfiguration im zentralandinen und südostpazifischen Raum (siehe Kapitel 2.2.2.2) wahrscheinlicher.

### Hinweise auf liquid immiscibility im Cerro Sapo-Komplex

Der Sr/Nd-Datensatz vom Cerro Sapo (Tab. 5.1), der neben den alkalinen silikatischen Intrusivgesteinen (Nephelin-Syenit, Foyait, Ijolith) und Karbonatiten auch einen assoziierten Lamprophyrgang umfasst, bildet in Abb. 5.1 (abgesehen von der Ferrokarbonatit-Probe mit angereichertem  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnis) ein eng definiertes Feld, das eine gemeinsame Mantelquelle vermuten lässt. Bei den meisten ostafrikanischen Alkaligesteinskomplexen (z.B. Kerimasi, Shombole), können bei der Sm-Nd-Isotopenzusammensetzung deutliche

Unterschiede zwischen den Karbonatiten und den höher fraktionierten, assoziierten Silikategesteinen (z.B. Nephelin-Syenite, Phonolithe usw.) beobachtet werden (Harmer & Gittins, 1998). Diese sind in der Regel durch deutlich angereichertere Zusammensetzungen (höheres  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ , niedrigeres  $\epsilon_{\text{Nd}}$ ) gekennzeichnet. Nach Harmer & Gittins (1998) schließt ein dieser Unterschied eine genetische Beziehung solcher Gesteine durch Entmischung aus einer gemeinsamen karbonatreichen Stammschmelze im krustalen Niveau (*liquid immiscibility*) aus, da beide Phasen zum Zeitpunkt der Entmischung zumindest sehr ähnliche Nd-Sr-Isotopenmuster haben müssen. Die verschiedenen Isotopenzusammensetzungen sprechen bei den meisten ostafrikanischen Alkaligesteinsvorkommen viel mehr für eine getrennte Entwicklung der Magmen aus primären Mantelschmelzen (Harmer & Gittins, 1998).

Bei den Proben vom Cerro Sapo-Komplex kann dagegen eine Überlappung zwischen den  $\epsilon_{\text{Nd}}$ -Werten der Karbonatite (3.4 bis 4.1) (Calciokarbonatit und Ferrokarbonatit) und den am höchsten entwickelten silikatischen Intrusivgesteinen (Nephelin-Syenit, Foyait) ( $\epsilon_{\text{Nd}}$  2.9 bis 3.5) beobachtet werden. Die Ähnlichkeit der Isotopenverhältnisse und die enge räumliche Nähe beider Gesteinstypen im Cerro Sapo-Komplex (Abb. 4.4) sprechen dafür, dass die Trennung der beiden Systeme erst in einer späten magmatischen Phase in der Kruste durch einen Prozess wie z.B. *liquid immiscibility* mit nachfolgender Fraktionierung erfolgte.

## 5.2 Kohlenstoff- und Sauerstoffisotopie der Karbonatite

Insgesamt wurden 10 repräsentative Karbonatitproben zur Bestimmung der Sauerstoff- und Kohlenstoff-Isotopenverhältnisse ausgewählt. Der Probensatz umfasst alle im Ayopaya-Gebiet auftretenden Karbonatit-Typen. Neben Magnesiokarbonatiten der Chiaracke-Intrusion und Calciokarbonatiten vom Cerro Sapo wurden auch die ferrokarbonatitische Phase des Sodalith-Ankerit-Baryt-Ganges sowie Karbonatit-Linsen der ultramafischen Diatrema untersucht.

### 5.2.1 Analytik

Die Analysen wurden im Labor von Prof. J. Hoefs am Geochemischen Institut der Universität Göttingen durchgeführt. Das analysefein gemahlene Gesteinspulver wurde mit 100%-iger Phosphorsäure bei 75°C zur Reaktion gebracht. Die Messung des dabei freigesetzten  $\text{CO}_2$ -Gases erfolgte mit einem Finnigan MAT 251 Massenspektrometer.

Die Ergebnisse der Sauerstoff- und Kohlenstoff-Isotopen-Analysen sind in Tabelle 5.2 in der üblichen Form als  $\delta^{18}\text{O}$  und  $\delta^{13}\text{C}$ , normiert gegen die Standards SMOW (*Standard Mean Ocean Water*) für Sauerstoff und V-PDB (*Vienna-Peedee-Belemnite*) für Kohlenstoff angegeben. Die Reproduzierbarkeit der  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$  und  $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$  Werte ist besser als  $\pm 0.2\text{‰}$ .



### 5.2.2 Auswertung und Interpretation

Die untersuchten Karbonatite der Ayopaya-Provinz sind durch negative  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte ( $< -4.7\text{‰}$ ) sowie überwiegend durch hohe  $\delta^{18}\text{O}$  Werte ( $>10\text{‰}$ ) gekennzeichnet (Tab. 5.2).

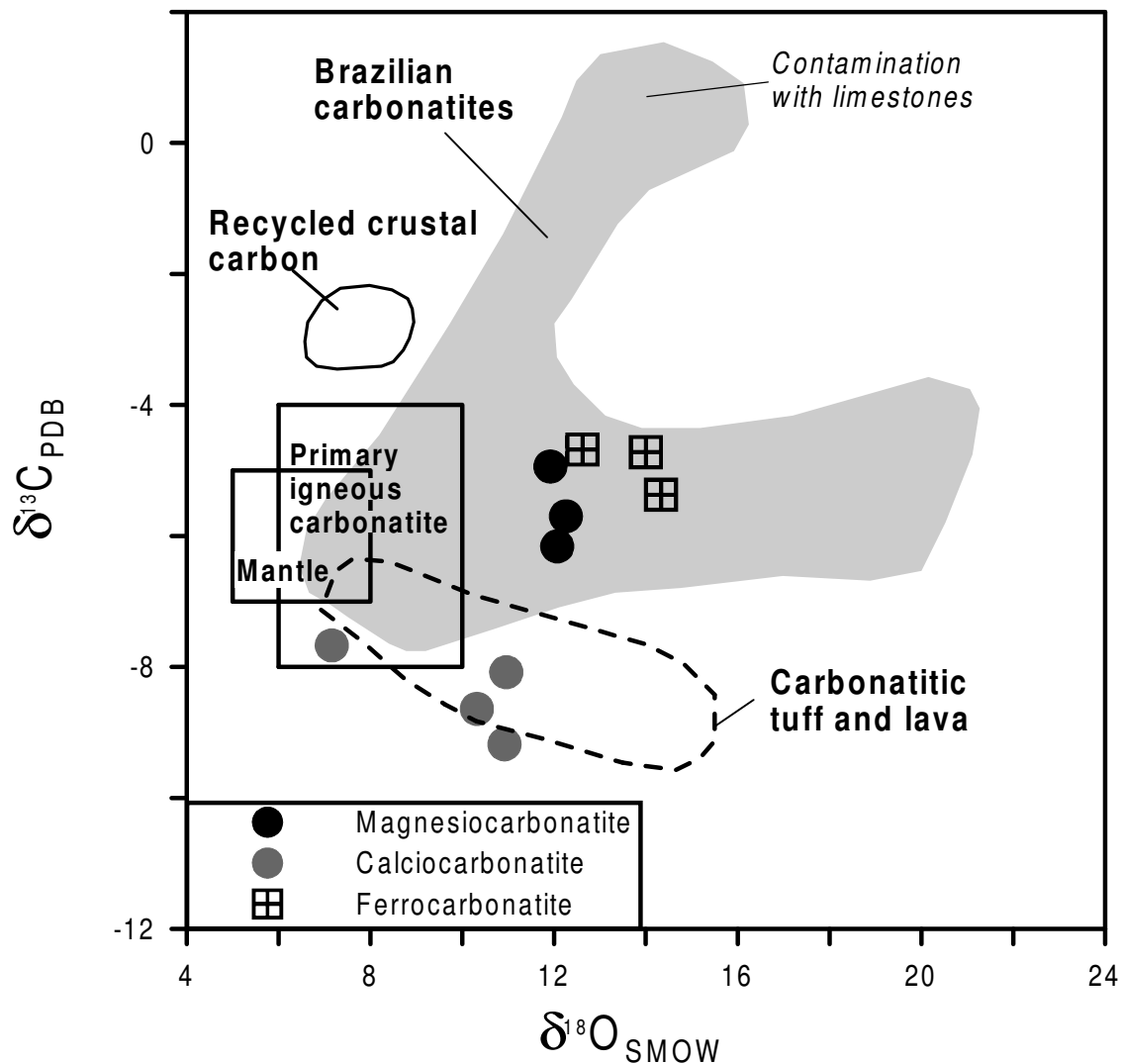
**Tab. 5.2:** C- und O-Isotopenzusammensetzung der Karbonatite der Ayopaya-Provinz.

Probe	Gestein	$\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$
I5	Ferrokarbonatit	-4.68	12.6
I22	Ferrokarbonatit	-4.72	14.0
I40	Calciokarbonatit	-9.18	10.9
I62	Calciokarbonatit	-7.67	7.16
I53a	Calciokarbonatit	-8.64	10.3
I53b	Calciokarbonatit	-8.08	11.0
I70a	Ferrokarbonatit	-5.37	14.3
I78	Magnesiokarbonatit	-4.94	11.9
I81	Magnesiokarbonatit	-5.70	12.3
I82	Magnesiokarbonatit	-6.16	12.1

In Abb. 5.4 sind zwei deutlich getrennte Cluster erkennbar, die von den Calciokarbonatiten vom Cerro Sapo einerseits, sowie von den Magnesiokarbonatiten aus Chiaracke und Ferrokarbonatiten andererseits gebildet werden. Die Magnesiokarbonatite und die Ferrokarbonatite zeigen ähnliche  $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ -Werte ( $-4.7$  bis  $-6.2\text{‰}$ ), die im Bereich von primären karbonatitischen Mantelschmelzen liegen (definiert nach Hoefs, 1987). Die  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte sind gegenüber den Mantelwerten erhöht ( $11.9$  bis  $14.3\text{‰}$ ), liegen jedoch noch im Bereich von magmatischen Karbonaten ( $\delta^{18}\text{O}$  zwischen  $5$  und  $20\text{‰}$  nach Deines, 1989). Die Calciokarbonatite vom Cerro Sapo zeigen dagegen deutlich niedrigere  $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ -Werte ( $-7.7$  bis  $-9.2\text{‰}$ ). Lediglich eine der Calciokarbonatit-Proben (I62) plottet im Feld primärer karbonatitischer Mantelschmelzen (definiert nach Hoefs, 1987). Die anderen Calciokarbonatite zeigen erhöhte  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte ( $10.3$  bis  $11.0\text{‰}$ ) und ungewöhnlich niedrige  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte, die zum Teil unterhalb des Feldes primärer Mantelkarbonatite liegen ( $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}} < -8\text{‰}$ ).

Die Lage der  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der Magnesiokarbonatite im Bereich des Mantelfelds (nach Nelson et al., 1988) spricht gegen eine nennenswerte Kontamination mit Krusten-Kohlenstoff z.B. durch sedimentäre Kalksteine, die durch  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte  $> -2\text{‰}$  gekennzeichnet sind ( $\delta^{18}\text{O} > 15\text{‰}$ ). Die hohen  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte ( $> 0\text{‰}$ ) einiger brasilianischer Karbonatite in Abb. 5.3 werden unmittelbar auf eine solche Kalkstein-Kontamination zurückgeführt (Santos & Clayton, 1995). Magmatisch recyceltes, subduziertes Krustenmaterial wie zum Beispiel die Karbonatite der Kerguelan-Inseln (Barker, 1996; Ray et al., 1999), zeigt im Vergleich zu normalen Mantelschmelzen ebenfalls deutlich höhere  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte (Abb. 5.3).

Erhöhte  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte wie sie für die Magnesio- und Ferrokarbonatite der Ayopaya-Provinz, aber auch für die karbonatitischen Vergleichsproben aus Brasilien (Santos & Clayton, 1995) zu beobachten sind, werden im allgemeinen auf postmagmatische Austauschprozesse wie Verwitterung oder hydrothermale Alteration zurückgeführt (Keller & Hoefs, 1995; Deines, 1989).



**Abb. 5.4:** C- und O-Isotopenzusammensetzung der Karbonatite aus der Ayopaya-Provinz. Die Magnesio- und Ferrokarbonatite haben ähnliche O- und C-Isotopen-Zusammensetzungen, während die Calciokarbonatite vom Cerro Sapo durch ungewöhnlich niedrige  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte gekennzeichnet sind. Als Vergleichsproben dienen mesozoische Karbonatite aus Brasilien (Santos & Clayton, 1995) und karbonatitische Laven und Tuffe vom Kaiserstuhl/Deutschland und Oldoinyo-Lengai/Tansania (Hay & O'Neil, 1983; Keller & Hoefs, 1995). Karbonatite von den Kerguala-Inseln repräsentieren magmatisch recycelten Krusten-Kohlenstoff (Barker, 1996; Ray et al., 1999). Das Feld für primäre Mantelschmelzen (ozeanische Basalte) bzw. primäre karbonatitische Schmelzen ist definiert nach Nelson et al. (1988) bzw. Hoefs (1987).

Die Calciokarbonatite vom Cerro Sapo-Komplex bilden einen ungewöhnlichen Trend hin zu sinkenden  $\delta^{13}\text{C}$ - ( $-7.7$  bis  $-9.2$  ‰) und steigenden  $\delta^{18}\text{O}$ -Werten ( $7.2$  bis  $11.0$  ‰). Die meisten sekundären Prozesse wie zum Beispiel hydrothermale Alteration, Verwitterung oder Kontamination mit Krustenmaterial, führen jedoch in der Regel zu einem Anstieg der  $\delta^{13}\text{C}$  Werte (Deines, 1989; Santos & Clayton, 1995). Ähnliche systematische Abreicherungen der  $^{13}\text{C}$ -Komponente wurden bisher nur bei karbonatitischen Laven und Tuffen wie z.B. vom rezenten Natrokarbonatit-Vulkan Oldoinyo Lengai und vom Kaiserstuhl beobachtet (Deines, 1989) (Abb. 5.3). Als Ursache werden hier u.a. sekundäre Isotopen-Austauschprozesse durch

niedrigthermale Alteration oder Rekristallisation durch die Instabilität von beteiligten Natrokarbonaten vermutet (Hay & O'Neal, 1983; Deines, 1989).

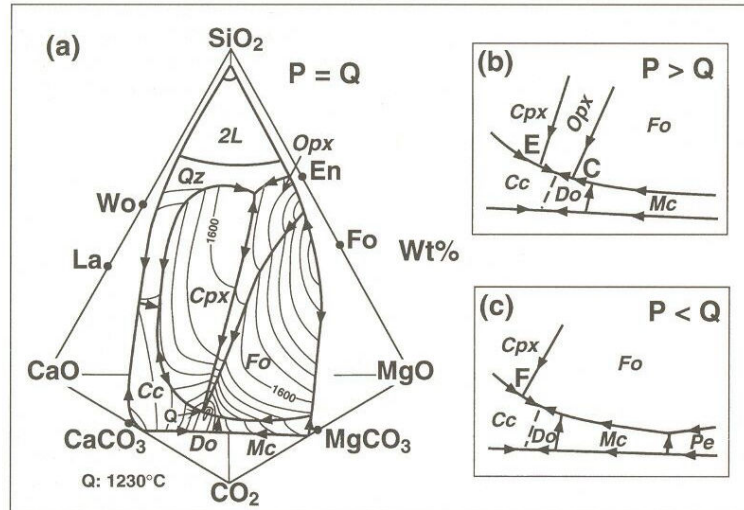
Andere Prozesse, die zu einer Abreicherung der  $^{13}\text{C}$ -Komponente in Karbonatiten führen können, sind Isotopenfraktionierung durch  $\text{CO}_2$ -Entgasung (Bottinga, 1968; Suwa et al., 1975; Deines, 1987) bzw. Isotopenaustausch in Wechselwirkung mit  $\text{CO}_2$ -reichen hydrothermalen Fluiden (Chacko et al., 1991). Bei beiden Prozessen wird die  $^{13}\text{C}$ -Komponente in der  $\text{CO}_2$ -Gasphase angereichert. Im Vergleich zu Calcit kann eine konjugierende  $\text{CO}_2$ -Gasphase dabei um 2-3‰ höhere  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte aufweisen (Scheele & Hoefs, 1992; Rosenbaum, 1994). Gleichzeitig wird  $^{16}\text{O}$  vermehrt in die Fluid- oder Gasphase eingebaut, so dass es zu einer relativen Anreicherung von  $^{18}\text{O}$  in der Karbonatphase und somit zu einem Anstieg des  $\delta^{18}\text{O}$ -Werts kommt (Deines & Gold, 1973).

Bei den Calciokarbonatitproben vom Cerro Sapo korreliert der  $^{13}\text{C}$ -Abreicherungstrend mit steigenden SEE- und Nb-Gehalten (Tab. 4.3). Dies weist auf einen möglichen Zusammenhang zu spätmagmatischen Fraktionierungsprozessen (Karbonatfraktionierung) hin.

Die sehr unterschiedlichen Kohlenstoff- und Sauerstoff-Isotopenverhältnisse der Magnesio- und Calciokarbonatite der Ayopaya-Provinz können nicht gänzlich (und ohne weitere Informationen) auf sekundäre Umwandlungsprozesse zurückgeführt werden, da beide Vorkommen auf Grund der räumlichen Nähe eine ähnliche postmagmatische Geschichte durchlaufen haben sollten. Die Daten deuten eher auf unterschiedliche magmatische Entstehungsprozesse bzw. verschiedene Ausgangsschmelzen hin.



Die magmatischen und metasomatischen Prozesse im Bereich des *solidus ledge* und in geringeren Manteltiefen (bis ca. 35 km) lassen sich in Annäherung durch Reaktionen auf den Liquidusflächen des Modellsystems  $\text{CaO-MgO-SiO}_2\text{-CO}_2$  für Manteldrücke von 1.0 und 2.8 GPa (Abb. 6.2) beschreiben, die von Wyllie & Lee (1998b), Lee & Wyllie (2000), Lee et al. (2000) experimentell ermittelt wurden.

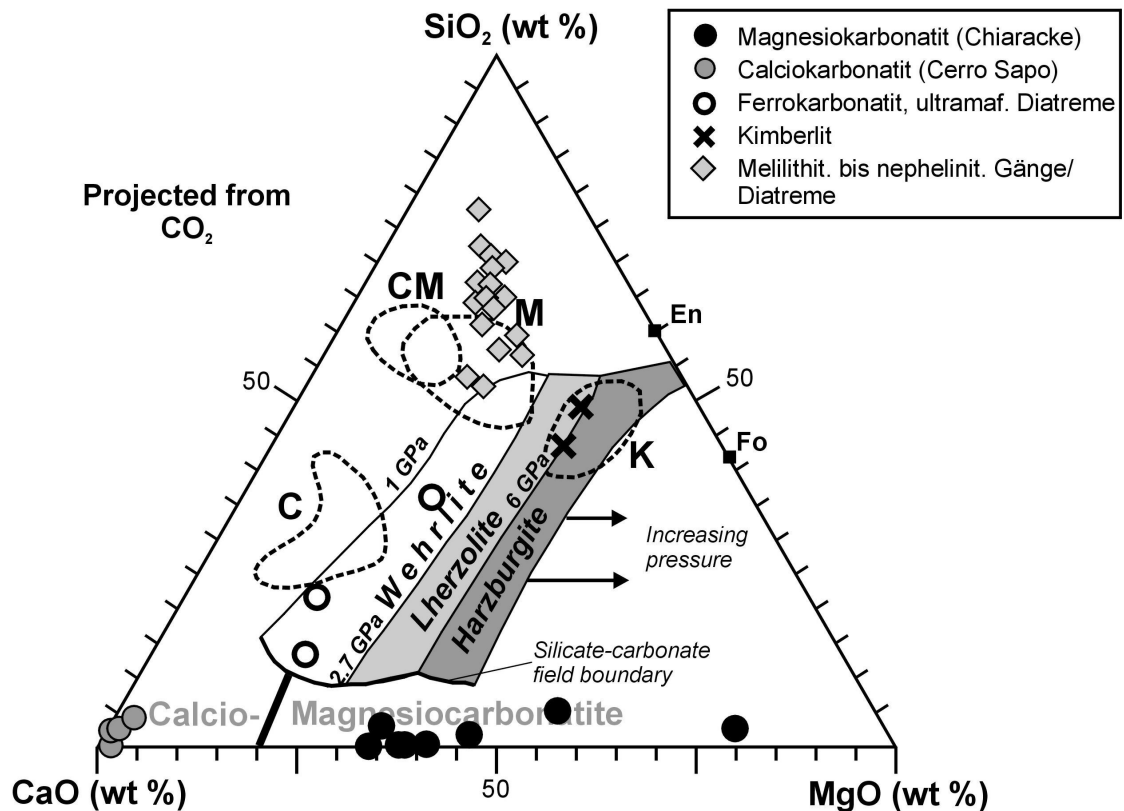


**Abb. 6.2:** Isobaric vapor-saturated liquidus surface for the system  $\text{CaO-MgO-SiO}_2\text{-CO}_2$  (based on Huang & Wyllie, 1976 and Lee et al. 1998). (a) At pressure  $Q$  liquidus field boundaries and liquidus isotherms (contour interval  $50^\circ\text{C}$ ). All liquids on this surface coexist with minerals and vapor phase ( $\text{CO}_2$ ). Fields for primary minerals (italic characters) are separated by field boundaries, which meet in isobaric invariant peritectics and eutectics. *Opx*, orthopyroxene; *Cpx*, clinopyroxene; *Wo*, wollastonite; *La*, Larnite; *Qz*, quartz; *Cc*, calcite; *Mc*, magnesite; *2L*, oxide-oxide two-liquid field (b) & (c) Silicate-carbonate liquidus field relationships near dolomite at pressure above  $Q$  (b) and below  $Q$  (c). The dashed line between the *Cc* and *Do* fields is the temperature minimum associated with that in  $\text{CaCO}_3\text{-MgCO}_3$ . Points *C*, *E* and *F* indicate compositions of carbonate-rich liquids coexisting with carbonated harzburgite, websterite and wehrlite. With decreasing pressure, *E* and *C* in 6.2.b approach each other, meeting at liquid *Q* (Fig. 6.2a) at pressure  $Q$  (Fig. 6.1). At lower pressures, the *Opx* field shrinks as liquid *B* (Fig. 6.1) migrates up the *Cpx-Fo* boundary leaving *F* on the silicate-carbonate field boundary (Fig. 6.2c). *Pe*, periclase (aus Wyllie & Lee, 1998 a)

Die beiden Diagramme (Abb. 6.1 und Abb. 6.2) sowie die entsprechenden theoretischen und experimentellen Grundlagen werden bei Wyllie & Lee (1998 a; b), Lee & Wyllie (2000), Lee et al. (2000) ausführlich beschrieben und analysiert.

### Hinweise auf die Petrogenese von Kimberliten, Melilithiten und Calciokarbonatiten

Die experimentellen Daten für die Liquidus-Flächen zwischen Karbonat und Silikaten bzw. Modell-Peridotiten (bei 1.0 und 2.7 GPa) wurden von Wyllie & Lee (1998a) bzw. Lee & Wyllie (2000) mit den Ergebnissen von Dalton & Presnall (1998 a, b) für das System  $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-CO}_2$  bei 6 GPa kombiniert und in einem sehr anschaulichen Diagramm (Abb. 6.3, nach Wyllie & Lee, 1998a) zusammengefasst bzw. umgesetzt. Dieses lässt Rückschlüsse auf petrogenetische Zusammenhänge bei der Schmelzbildung aus karbonatisierten Mantel-Peridotiten (Wehrlit, Lherzolith, Harzburgit) und somit auch auf die Genese von Kimberliten, Karbonatiten und Melilithiten zu.



**Abb. 6.3:** Proben aus dem Ayopaya-Gebiet im pseudoternären, CO<sub>2</sub>-freien CaO-MgO-SiO<sub>2</sub>-Diagramm nach Wyllie & Lee (1998a) und Lee & Wyllie (2000). Die Abbildung vergleicht natürliche magmatische Gesteine mit Fluid- bzw. Schmelz-Zusammensetzungen, die durch partielles Aufschmelzen von karbonatisiertem Wehrilit, Lherzolith und Harzburgit entstehen können, projiziert aus der CO<sub>2</sub>-Ecke des komplexeren Systems CaO-MgO-SiO<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>. Kimberlitfeld (K) nach Mitchell (1989), primäre Melilithite (M) nach Brey (1978) und Le Bas (1977), karbonatisierter Melilithit (CM) und Karbonatit (C) nach Stoppa & Woolley (1997).

Ein wichtiges Merkmal von Abb. 6.3 bildet die *silicate-carbonate field boundary* am unteren Rand des Silikatfeldes. Sie repräsentiert die Liquidus-Linie für die karbonatisierten Modell-Peridotite. Alle initiale Schmelzen, die aus einem karbonatisierten Peridotit in Tiefen >70 km entstehen, haben demnach eine dolomitische bzw. magnesiokarbonatitische Zusammensetzung (<10 Gew.% SiO<sub>2</sub>) auf der *silicate-carbonate field boundary*. Mit steigender Temperatur bzw. steigendem Grad der partiellen Aufschmelzung ändert sich die Liquidus-Zusammensetzung entlang bzw. parallel zu den isobaren Felder-Grenzen hin zu steigenden SiO<sub>2</sub>-Gehalten und steigenden Mg/Ca-Verhältnissen (Wyllie & Lee, 1998b). Der Temperaturanstieg erfolgt dabei entsprechend der Verteilung der Isothermen in Abb. 6.2. Aufsteigende primäre karbonatitische Mantelschmelzen entwickeln sich entlang der polybaren *silicate-carbonate field boundary* bis zum *solidus ledge* (bei 2.7 GPa im Modellsystem).

Kimberlite (K) liegen im CO<sub>2</sub>-armen Hochtemperatur-Bereich des Lherzolith- und Harzburgit-Feldes von Abb. 6.3 bei Drücken >5 GPa (ca. 150 km). Die entsprechenden karbonatitischen Initialschmelzen haben demnach dolomitische bzw. magnesio-karbonatitische Zusammensetzungen (siehe Dalton & Presnall, 1998a, Moore & Wood 1998).

Experimentelle Daten von Dalton & Presnall (1998a) belegen beim partiellen Aufschmelzen eines karbonatisierten Lherzoliths (0.15 Gew.% CO<sub>2</sub>, nach Javoy, 1997) ein temperaturabhängiges Kontinuum von magnesiokarbonatitischen Schmelzen (1380°C) zu kimberlitischen Schmelzen (1500°C) bei Drücken um 6 GPa. Bei 5 GPa ermittelten Ryabchikov et al. (1993) eine Temperaturspanne von 100-150°C für den Übergang von magnesiokarbonatitischen zu kimberlitischen Schmelzen.

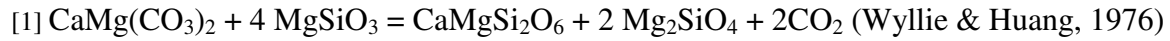
Primäre Melilithite nach Brey (1978) und Le Bas (1987) plotten in Abb. 6.3 im Hochtemperatur-Bereich des Wehrlit-Feldes (Abb. 6.3). Zu den Kimberliten besteht eine auffällige kompositionelle Lücke, die nach Mitchell (1989) eine petrogenetische Beziehung dieser Gesteinstypen, z.B. durch Kimberlit-Fraktionierung, ausschließt. Das Feld C in Abb. 6.3 repräsentiert die Zusammensetzung primärer karbonatitischer Mantelschmelzen im Niedrigtemperatur-Bereich des Wehrlit-Feldes nach Stoppa & Woolley (1997). Sowohl die primären Melilithite als auch die primären Karbonatite liegen nahe des Wehrlit-Feldes bei 1 GP. Dies lässt nach Lee & Wyllie (2000) auf einen engen genetischen Zusammenhang schließen. Brey (1978) bzw. Brey & Green (1977) führen primäre melilithitische und nephelinitische Schmelzen jedoch auf partielles Schmelzen eines lherzolithischen Mantels bei höheren Drücken zw. 2.7 und 3.5 GPa in Gegenwart einer CO<sub>2</sub>-reichen Fluidphase zurück.

Nach den experimentellen Ergebnissen von Lee & Wyllie (2000), Dalton & Wood (1993) kann von den Modell-Peridotiten in Abb. 6.3 bei Drücken unterhalb des *solidus ledge* (zwischen 35 und 70 km) nur karbonatisierter Wehrlit karbonatitische Schmelzen bilden. Diese Schmelzen haben eher calciokarbonatitische Zusammensetzungen und relativ hohe SiO<sub>2</sub>-Gehalte zwischen 11 und 18 Gew.%. Fast rein karbonatische Zusammensetzung (>90 % CaCO<sub>3</sub>), wie sie auch für die Calciokarbonatite aus Ayopaya beobachtet werden können, repräsentiert nach Lee et al. (2000) eine „verbotene Zusammensetzung“ für primäre karbonatitische Mantelschmelzen aus dem Wehrlit-Feld (Abb. 6.3). Die Entstehung solcher Zusammensetzungen wird auf Prozesse während des Aufstiegs wie liquidmagmatische Entmischung oder Fraktionierung zurückgeführt.

## 6.2 Magmenaufstieg und Metasomatose

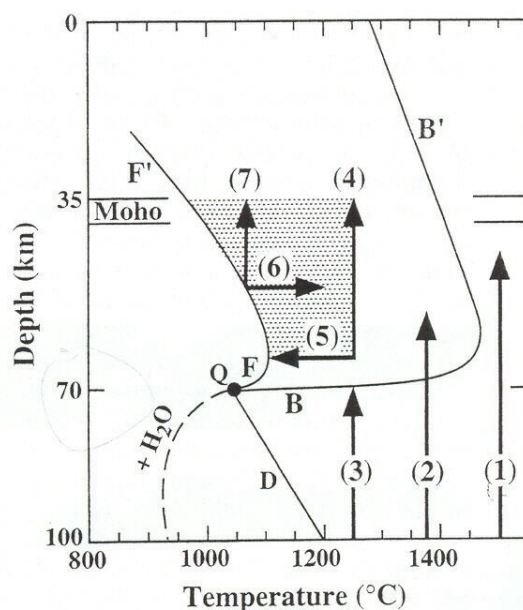
In Abb. 6.4 sind verschiedene Pfade für den Aufstieg primärer karbonatreicher bis karbonatitischer Mantelschmelzen dargestellt. Die isothermischen Linien (1) bis (3) repräsentieren die Pfade für Magmen aus Tiefen >70 km. Schmelzen mit hoher Temperatur (>1380°C s.o.) und einem höheren Grad der partiellen Aufschmelzung, wie zum Beispiel Kimberlite können ohne wesentliche Beeinflussung im Bereich des *solidus ledge* bis in die Kruste gelangen (Pfad 1 und 2 in Abb. 6.4) (z.B. Lee & Wyllie, 2000; Moore & Wood 1998; Bizimis et al. 2003). Wenn dagegen aufsteigende magnesiokarbonatitische Mantelschmelzen die Solidus-Linie B in ca. 70 km Tiefe überschreiten (d.h.  $P < Q$ , Abb. 6.2c), kommt es durch die Reaktion der Schmelzen mit dem Mantel-Enstatit [1] zur metasomatischen Umwandlung des lherzolithischen Mantels in Wehrlit, unter Bildung von Diopsid, CO<sub>2</sub> und Olivin (Abb. 6.4; 6.5) (z.B. Wyllie & Huang, 1976; Green & Wallace, 1988; Yaxley et al., 1991).





**Do                      En                      Di                      Fo**

Durch diese Reaktion würden magnesiokarbonatitische Schmelzen oberhalb des *solidus ledge* „verbraucht“ werden („thermal death“ nach Bailey, 1987). Der Aufstieg magnesiokarbonatitischer Magmen in höhere Bereiche (z.B. bis in die Kruste) (Pfad 4 in Abb. 6.4) ist nur möglich, wenn die Schmelze durch Lagen oder *channelways* aus metasomatischem Wehrlit/Klinopyroxenit gegenüber gegen dem Mantel abgeschirmt wird (Harmer & Gittins, 1997; Dalton & Wood, 1993). Solche Lagen entstehen z.B. durch *wallrock*-Reaktionen der magnesiokarbonatitischen Schmelze mit dem Mantel-Lherzolith (Moore & Wood, 1998) bzw. durch ein „*path clearing*“ durch vorherige karbonatitische Magmenschübe (Barker, 1996) gemäß Reaktion [1].



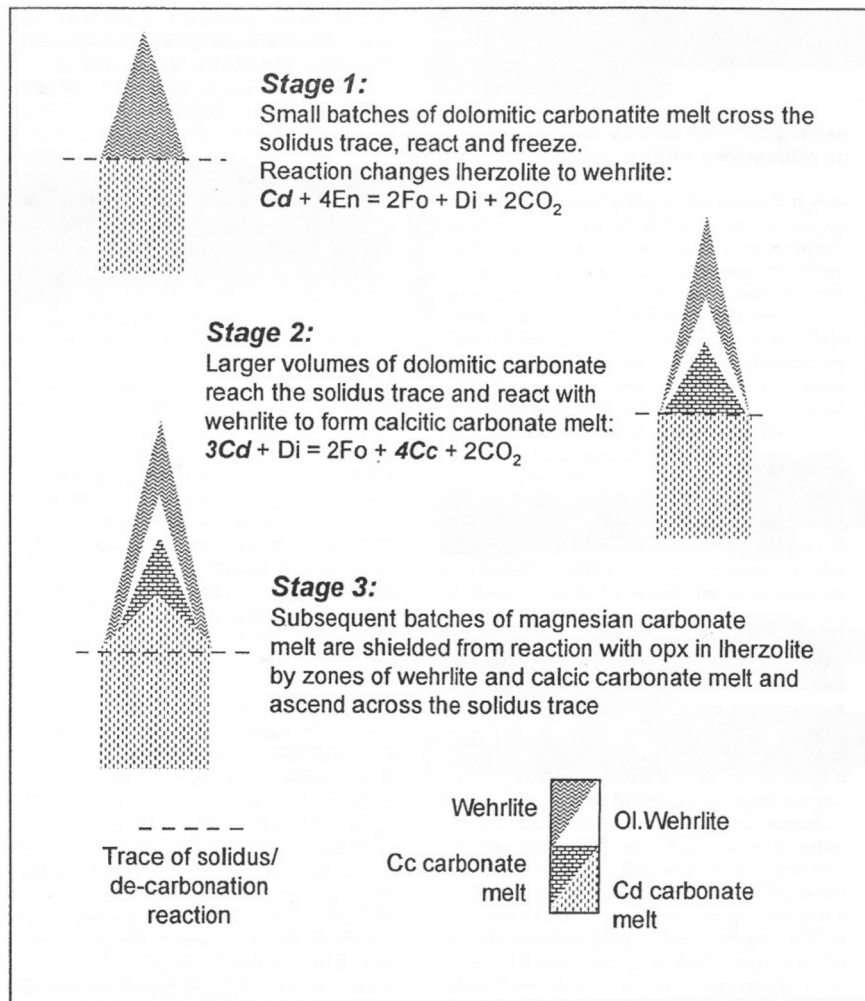
**Abb. 6.4:** Schematische Darstellung verschiedener Entwicklungslinien für karbonatreiche Mantelschmelzen in Abhängigkeit von Tiefe (Druck) und Temperatur (Lee & Wyllie, 2000), mit Reaktionsgrenzen (D, B-B', F-F') nach Abb. 6.1. Die Position von Q entspricht dem invarianten Punkt für natürlichen karbonatreichen Peridotit bei 1050-1090°C und 2-2.2 GPa (Wallace & Green, 1988; Falloon & Green, 1990). Die gestrichelte Linie zeigt den Einfluss von H<sub>2</sub>O auf die Position von Kurve D (nach Falloon & Green, 1990). Die gepunktete Zone repräsentiert den Bereich der Mantelmetasomatose.

Bei geringeren Drücken (2.7 bis 1 GPa) führen Equilibrierungsreaktionen [2] magnesiokarbonatitischer Schmelzen mit dem wehrlithischen Mantel zur Bildung von Ca-reicheren Schmelzphasen (Pfad 5 in Abb. 6.4) sowie zur Bildung von metasomatischem Olivin (Dalton & Wood, 1993; Sweeney, 1994).



**Do-Schmelze    Di-(Wehrlit)                      Fo                      Cc-Schmelze**

Durch das freiwerdende CO<sub>2</sub> können Brüche im Bereich des metasomatisierten Mantels entstehen, die den schnellen Aufstieg magnesiokarbonatitischer Schmelzen auch auf Grund ihrer sehr niedrigen Viskosität bis in Krustenbereiche ohne Equilibrierung mit dem umgebenden wehrlithischen Mantel ermöglichen (Dalton & Wood, 1993; Harmer & Gittins, 1997; Lee & Wyllie, 2000). Beim Aufschmelzen eines so entstandenen karbonatisierten wehrlithischen Mantels (Pfad 6 und 7 in Abb. 6.4) könnten gemischte karbonatitisch-silikatische Magmen entstehen, die im oberen Krustenniveau entmischen und die bekannten melilithitischen/nephelinitischen und karbonatitischen Gesteinsassoziationen bilden (Stoppa & Woolley 1997; Wyllie & Lee, 1998a; b; Lee & Wyllie, 2000).



**Abb. 6.5:** Stark vereinfachte Zusammenfassung der Prozesse in Zusammenhang mit dem Aufstieg magnesiokarbonatitischer Magmas über den *solidus ledge* nach Harmer & Gittins (1997). Primäre magnesiokarbonatitische Mantelschmelzen können nur in krustale Stockwerke gelangen, wenn sie durch *wall-rock*-Reaktionen oder *path-clearing* gegenüber Dekarbonatisierungs- bzw. Equilibrierungsreaktionen mit dem umgebenden Mantelgestein abgeschirmt werden.

## 7 Karbonatit-Petrogenese

Die Petrogenese karbonatitischer Gesteine wird nach wie vor kontrovers diskutiert (z.B. Harmer & Gittins, 1997; Bell et al., 1998; Bell & Tilton, 2001). Zur Zeit werden drei Modelle der Karbonatit-Entstehung favorisiert:

- Die Bildung von Karbonatiten als primäre Mantelschmelzen
- Die Genese durch liquidmagmatische Entmischung (*liquid immiscibility*) aus karbonatreichen Silikatschmelzen
- Die Entstehung karbonatitischer Schmelzen als Produkte einer hochfraktionierten Kristallisation aus karbonatreichen silikatischen Mantelschmelzen

Die beiden letztgenannten Prozesse sind dabei auf die Kruste beschränkt.

Obwohl die Ayopaya-Provinz das einzige Vorkommen von Karbonatit in den Anden Südamerikas repräsentiert, zeigen die auftretenden Karbonatit-Typen in ihrer petrographischen, chemischen (bzw. isotopengeochemischen) Zusammensetzung (z.B. Abb. 4.3; Abb. 7.1; Abb. 7.2), sowie in ihrem Auftreten charakteristische Unterschiede, die auf verschiedene Petrogenesen (s.o.), und z.T. auch auf unterschiedliche Mantelquellen hindeuten (Schultz et al., 2003). Während die Magnesiokarbonatite von Chiaracke (Kap. 4.2.4) viele Merkmale primärer Mantelschmelzen aufweisen, kann die Genese der mit den nephelin-syenitischen Intrusivkörpern assoziierten Calciokarbonatite (z.B. Cerro Sapo-Komplex, Kap. 4.2.1.2), aber auch der Ferrokarbonatit-Phasen der ultramafischen Brekziendiatreme (Kap. 4.2.5) mit Hilfe des *liquid immiscibility*-Modells erklärt werden. Der Sodalith-Ankerit-Baryt-Gang (Kap. 4.2.1.3) des Cerro Sapo-Komplexes kann dagegen als Produkt einer hochfraktionierten, karbonatitisch-silikatischen Restschmelze durch extreme Kristallisations-Fraktionierung interpretiert werden. Der Chemismus des Ganges zeigt große Ähnlichkeit zu den exotischen Natrokarbonatit-Schmelzen von Oldoinyo-Lengai (s.u.).

### 7.1 Chiaracke als Produkt einer primären karbonatitischen Mantelschmelze

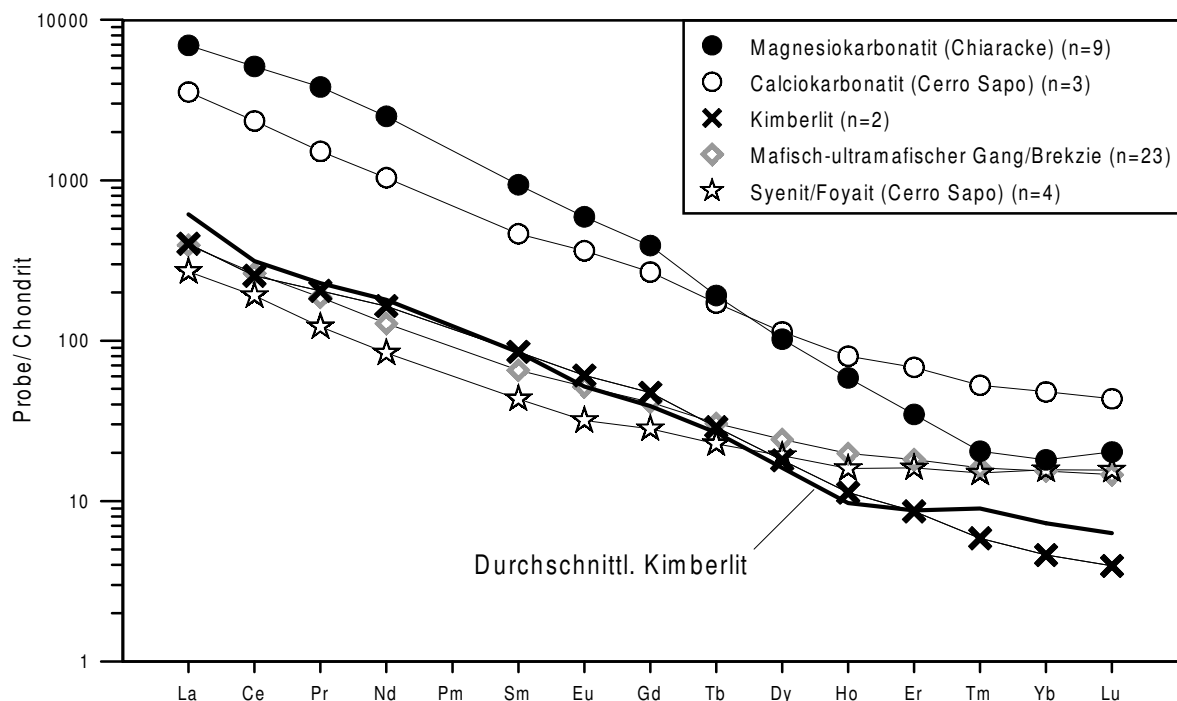
Der karbonatitische Intrusivkörper von Chiaracke zeigt viele Merkmale, die auf einen magmatischen Ursprung aus einer primären magnesiokarbonatitischen Mantelschmelze im Sinne von Harmer & Gittins (1997), Dalton & Wood (1993) oder Wyllie & Lee (1998a) aus Tiefen >70 km (siehe Kap. 6) schließen lassen. Als mögliches Beispiel für eine solche Schmelze wird bisher nur das dolomitische Vorkommen von Rufunsa/Sambia angesehen (Bailey, 1989; Bailey 1990; Harmer & Gittins, 1997).

Die meisten Vorkommen von Magnesiokarbonatit (weltweit) sind direkt mit calciokarbonatitischen und/oder silikatischen Intrusivgesteinen bzw. Intrusivkomplexen assoziiert und bilden dabei meist nur eine untergeordnete Phase (Woolley & Kempe; 1989; Harmer & Gittins, 1997). Dagegen handelt es sich bei dem Vorkommen von Chiaracke um einen an der Oberfläche 2 km<sup>2</sup> großen Intrusivkörper, der fast ausschließlich magnesiokarbonatitisch zusammengesetzt ist (Abb. 4.3) und keinerlei direkte Assoziation zu

silikatischen Magmatiten aufweist. Die chemischen Daten der Chiaracke-Proben (Tab. 4.6) zeigen viele charakteristische Merkmale von experimentellen Zusammensetzungen, die für karbonatitische *near-solidus* Schmelzen bei hohen Drücken >25 kbar (ca. 2.3 GPa, entsprechend >70 km Tiefe) ermittelt wurden (z.B. Wallace & Green, 1988; Ryabchikov et al., 1989; Dalton & Wood, 1993; Sweeney, 1994). Neben der magnesiokarbonatitischen (bzw. dolomitischen) Zusammensetzung sind die Karbonatite von Chiaracke z.B. durch hohe Mg-Gehalte (15-24 Gew.%), hohe Mg#-Zahlen (0.60-0.84), niedrige Ca#-Werte (<66) und sehr niedrige SiO<sub>2</sub>-Gehalte (< 2.3 Gew.%) charakterisiert.

Die Alkaligehalte der Chiaracke-Karbonatite (<0.25 Gew.% Na<sub>2</sub>O + K<sub>2</sub>O) sind zwar deutlich niedriger als die der meisten experimentellen Primär-Zusammensetzungen (z.B. Wallace & Green 1988; Sweeney, 1994), liegen jedoch im Bereich der Werte von Dalton & Wood (1993).

Die Verteilung der **Seltenen Erden** der Magnesiokarbonatite aus Chiaracke ist durch ein ungewöhnlich steiles Verteilungsmuster und eine sehr charakteristische relative Abreicherung an schweren Seltenen Erden gekennzeichnet (Abb. 7.1). Dadurch erreicht das La<sub>n</sub>/Yb<sub>n</sub>-Verhältnis hohe Werte bis zu 600 (Tab. 4.6). Ihr SEE-Verteilungsmuster in Abb. 7.1 unterscheidet sich deutlich von fast allen anderen magmatischen Gesteinstypen der Ayopaya-Provinz, aber auch von weltweiten Karbonatitvorkommen (siehe Abb. 4.28).



**Abb. 7.1:** Vergleich der SEE-Verteilungsmuster (Durchschnittsgehalte) der magmatischen Gesteine der Ayopaya-Alkaligesteinsprovinz (Chondrit-normiert nach Evensen, 1978). Die Calciokarbonatite vom Cerro Sapo-Komplex zeigen im Vergleich zu den Magnesiokarbonatiten von Chiaracke ein flacheres SEE-Verteilungsmuster und einen niedrigeren Grad der SEE-Anreicherung.

Ein ähnliches SEE-Verteilungsmuster wie die Magnesiokarbonatite zeigt nur der Kimberlit aus dem Ayopaya-Gebiet, dessen Kurvenverlauf in Abb. 7.1 in etwa dem eines durchschnittlichen Kimberlits nach Bergman (1987) entspricht. Die Magnesiokarbonatite von Chiaracke kennzeichnet jedoch ein deutlich höherer Grad der SEE-Gesamtanreicherung und noch höhere  $La_n/Yb_n$ -Verhältnisse als die der Kimberlite ( $La_n/Yb_n$  bis 120, Tab. 4.7). Bei Kimberliten wird die charakteristische relative Verarmung an schweren Seltenen Erden im allgemeinen auf residualen Granat beim partiellen Aufschmelzen einer karbonatisierten Granat-peridotitischen Mantelquelle bei Drücken  $>5$  GPa zurückgeführt (Alibert et al., 1983; Canil & Scarfe, 1990; Ringwood et al., 1992; Ryabchikov et al., 1993; Dalton & Presnall, 1998). Gleiches lässt sich auch für die Magnesiokarbonatite vermuten. Die von Sweeney et al. (1992), Green et al. (1992) sowie Adam & Green (2001) ermittelten Verteilungskoeffizienten für Granat/Karbonatit (Dolomit) belegen bei Drücken zwischen 27-33 kbar (bzw.  $>2.5$  GPa) eine starke Anreicherung der schweren Seltenen Erden in der Granatphase (z.B.  $Lu >17$ ). Diese ist dabei deutlich höher als bei vergleichbaren silikatischen Schmelzen, woraus ein steilerer Gradient zwischen leichten und schweren SEE resultiert (Sweeney et al., 1992), wie er auch für die Chiaracke Proben beobachtet werden kann (s.o.).

Auf mögliche petrogenetische Zusammenhänge zwischen Kimberliten und Magnesiokarbonatiten durch Variationen im Grad der partiellen Aufschmelzung wurde in Kap. 6 hingewiesen. Dalton & Presnall (1998a) stellen dabei die Ähnlichkeit der experimentell ermittelten Kimberlit-Zusammensetzungen zu Gruppe IB-Kimberliten (definiert nach Smith et al., 1985) heraus. Diese sind durch vergleichsweise hohe Gehalte an  $CO_2$  ( $>8$  Gew.%  $CO_2$ ) sowie niedrige Gehalte an  $SiO_2$  (um 26 Gew.%) und niedrige Mg/Ca-Verhältnisse um 2.3 gekennzeichnet (Smith et al., 1985) und ähneln damit den Ayopaya-Kimberliten (siehe auch Abb. 4.28).

Auch das **Spurenelement-Verteilungsmuster** der Magnesiokarbonatite von Chiaracke (Abb. 7.2 bzw. 4.17) liefert Hinweise auf residualen Granat bei der partiellen Schmelzbildung.

Die von Sweeney et al. (1992) ermittelten Verteilungskoeffizienten für Granat/Karbonatit-schmelze belegen, dass neben den schweren SEE (s.o.) auch Ti, Zr, Y sowie nach Adam & Green (2001) in geringerem Maße auch Hf in der Granatphase angereichert werden. Das Spurenelement-Verteilungsmuster der Magnesiokarbonatite aus Chiaracke ist in Abb. 7.1 dementsprechend (neben der Karbonatit-typischen Ti-Anomalie) insbesondere durch eine auffällig negative Anomalie für Zr (bzw. auch Hf) gekennzeichnet. Die Werte für Hf liegen in Tab. 4.6 sogar unter der Nachweisgrenze. Insbesondere die Abreicherung von Zr in der Granatphase ist ein typisches Merkmal von karbonatitischen Schmelzen, das bei silikatischen Schmelzen so nicht beobachtet werden kann (Sweeney et al., 1992). Es könnte sich bei den negativen Anomalien für Zr und Hf also durchaus wie bei den schweren Seltenen Erden um ein primäres Merkmal bzw. Muster der Magnesiokarbonatite handeln.

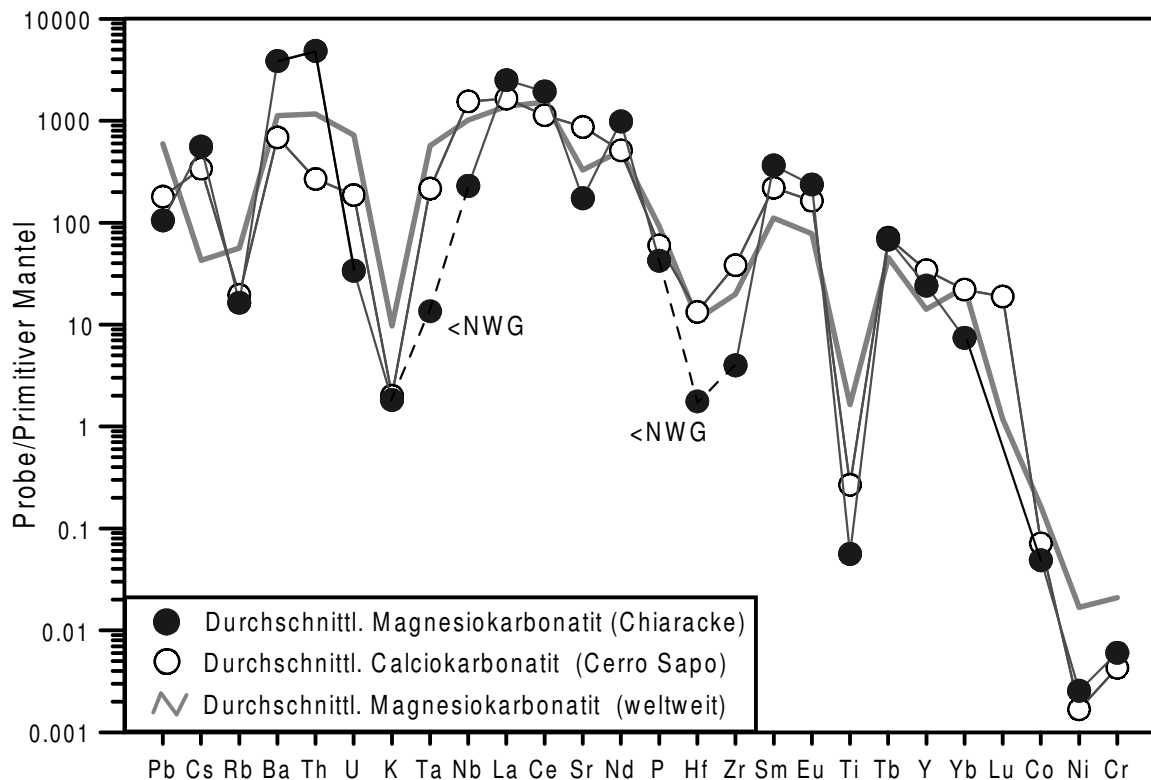


Abb. 7.2: Spurenelement-Verteilungsmuster (Durchschnittswerte) der Magnesiokarbonatite von Chiaracke im Vergleich zu den Calciokarbonatiten des Cerro Sapo-Komplexes sowie dem durchschnittlichen Magnesiokarbonatit nach Woolley & Kempe (1989) (Normierung gegen den Primitiven Mantel nach McDonough & Sun, 1995). Die Magnesiokarbonatite zeigen neben den höheren Ba-, Th- und U-Gehalten vor allem deutlich niedrigere Gehalte an Nb, (Ta), Zr, (Hf) sowie eine deutlich stärkere Anreicherung an leichten Seltenen Erden. Während die Ba-, Sr- und Th-Gehalte der Chiaracke-Proben wahrscheinlich stark durch spätmagmatische bzw. postmagmatische Prozesse beeinflusst sind, repräsentieren die Verteilungen der Seltenen Erden, aber auch von Zr, Hf, (Nb, Ta ?), wahrscheinlich primäre Muster einer anderen Mantelquelle.

Die charakteristisch niedrigen Nb(Ta)-Werte der Magnesiokarbonatite (Abb. 7.2, Tab. 4.6) sind im Vergleich zu den Calciokarbonatiten, aber auch zum durchschnittlichen Magnesiokarbonatit nach Woolley & Kempe (1989), ungewöhnlich, da beide Elemente bei spät- und postmagmatischen Prozessen (Fraktionierung, Alteration) eher angereichert werden (Woolley & Kempe, 1989; Mariano 1989). Die negative Anomalie für Nb und Ta bei den Magnesiokarbonatiten resultiert möglicherweise auch aus der Kompatibilität der beiden Elemente in Granat.

Die Nd-Sr-Isotopen-Zusammensetzung der Magnesiokarbonatite aus Chiaracke spiegelt mit großer Wahrscheinlichkeit eine verarmte asthenosphärische Mantelquelle wider (Kap. 5). Sie zeigen die primitivsten Sr-Nd-Isotopen-Zusammensetzungen aller Proben aus dem Ayopaya Gebiet (Abb. 5.1, Tab. 5.2) und erreichen für Karbonatite ungewöhnlich hohe  $\epsilon_{\text{Nd}}$ -Werte (bis +5.4). Die primitivsten Magnesiokarbonatite plotten dadurch in Abb. 5.2 in der obersten Ecke der „Box“ (nach Harmer, 1992) im Bereich des HIMU-Reservoirs, das im allgemeinen als *plume*-Komponente interpretiert wird (Bell & Tilton, 2001). In Abb. 5.1 liegen die primitiven Magnesiokarbonatit-Proben im Bereich von typischen OIB's (z.B. Trindade Island), aber auch von Gruppe I-Kimberlit.

Auch die Ergebnisse der Kohlenstoff- und Sauerstoffisotopie bestätigen die Herkunft als primitive karbonatitische Mantelschmelze. Die  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der Magnesiokarbonatite (-4.9 bis -6.2) liegen in Abb. 5.4 genau im Bereich von primären Mantelschmelzen (definiert durch ozeanische Basalte, nach Nelson et al., 1988) bzw. karbonatitischen Mantelschmelzen nach Hoefs (1987).

Eine alternative Herkunft des Chiaracke-Intrusivkörpers durch *liquid immiscibility* aus einer karbonatreichen silikatischen Stammschmelze kann nach heutigem Kenntnisstand ausgeschlossen werden. Man kennt bisher keine Belege für eine Karbonatitpetrogenese durch Entmischungsprozesse im Mantel (z.B. Lee & Wyllie, 1997; Moore & Wood, 1998). Alle existierenden *liquid immiscibility*-Modelle im Krustenniveau beziehen sich bisher auf Ca-reiche bzw. Na-reiche Karbonatit-Systeme (z.B. Kjarsgaard & Hamilton, 1989, s.u.), nicht jedoch auf Magnesiokarbonatite.

## 7.2 Karbonatit-Petrogenese durch liquidmagmatische Entmischung

Dieses petrogenetische Modell entstand auf Grund der Beobachtung, dass Karbonatite meistens in direkter Assoziation mit silikatischen, alkalinen Intrusivgesteinen (z.B. Ijolith, Nephelin-Syenit, Melilitolith) bzw. Vulkaniten (z.B. Melilitit, Nephelinit, Phonolith) auftreten. Es beruht auf dem Prinzip der Bildung karbonatitischer Schmelzen durch Entmischung aus einer karbonatreichen, silikatischen Mantelschmelze in der Kruste (z.B. Koster van Groos & Wyllie, 1966; Le Bas, 1977; Nielson et al., 1980; Kjarsgaard & Hamilton, 1989). Experimentelle Ergebnisse von Freestone & Hamilton (1980), Kjarsgaard & Hamilton (1988; 1989) und Jones et al. (1995) belegen Mischungslücken zwischen karbonatischen und silikatischen Schmelzphasen bei Drücken zwischen 2 und 20 kbar und Temperaturen zwischen 1050 bis 1250°C.

Die daraus entstehenden karbonatitischen Schmelzen sind nach Kjarsgaard & Hamilton (1989) CaO-reich. Der Alkaligehalt der karbonatitischen Schmelze wird dabei vom Ausgangskarbonatgehalt der silikatischen Stammschmelze bestimmt. Bei niedrigen Karbonatgehalten wird der kritische Bereich der Unmischbarkeit später erreicht als bei hohen Karbonatgehalten. Die Magmen sind entsprechend stärker fraktioniert und reicher an Alkalien (Kjarsgaard & Hamilton, 1998). Nach der Entmischung durchlaufen beide Teilschmelzen eine separate Entwicklung. Subsequente Kristallisationsfraktionierung in den entmischten Karbonatschmelzen führt zu den bekannten starken Anreicherungen an inkompatiblen Spurenelementen wie den SEE, Nb usw. (Kjarsgaard & Hamilton, 1989). Die Entmischung einer karbonatitischen Teilschmelze führt in jedem Fall zu einer Abnahme des CaO- und MgO-Gehaltes sowie einer Zunahme des Alkaligehaltes in der silikatischen Restschmelze.

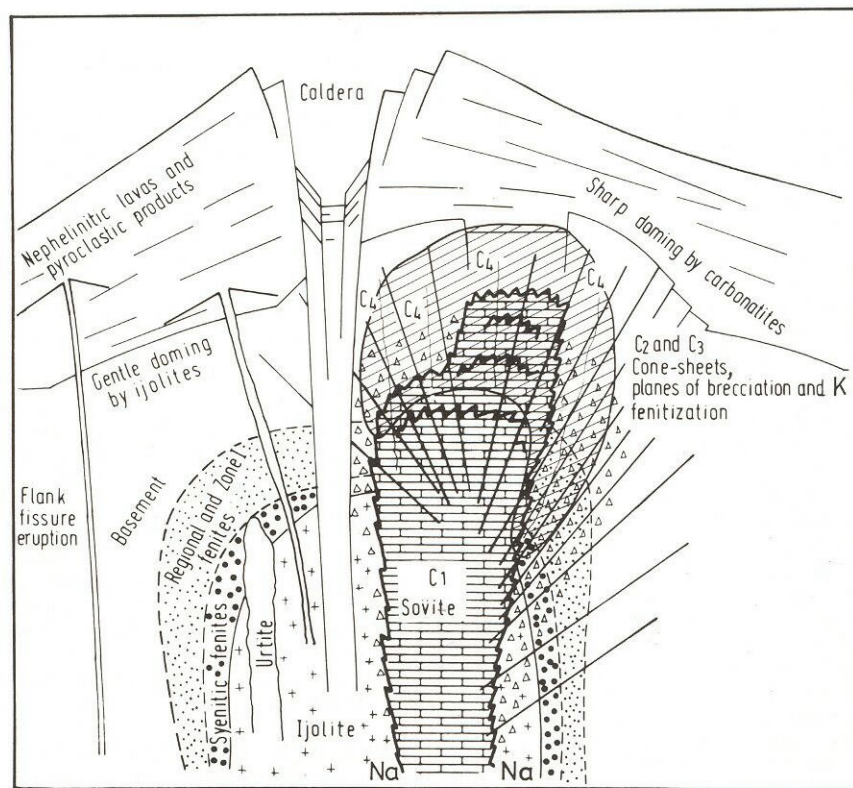
Die silikatischen Teilschmelzen zeigen eine Entwicklung von melilititisch/nephelinitischen hin zu phonolithischen Zusammensetzungen (Le Bas, 1987; Kjarsgaard & Hamilton, 1989). Dieser Trend spiegelt nach Kjarsgaard & Hamilton (1989) keinen magmatischen Fraktionierungstrend wider, sondern wird in starkem Maße durch die (kontinuierliche ?) Entmischung von Karbonatphasen (bzw.  $\text{CO}_2$ -Entgasung) gesteuert. Le Bas (1987) führt dagegen die Entstehung von Phonolithen (bzw. Nephelin-Syeniten) aus nephelinitischen Schmelzen auf Klinopyroxen-Fraktionierung zurück.



### 7.2.1 Der Calciokarbonatit vom Cerro Sapo-Komplex als Ergebnis von liquid immiscibility aus einer karbonatreichen Silikatschmelze

Der Cerro Sapo-Komplex (Kap. 4.2) besteht aus einem nephelin-syenitischen Intrusivstock (Nephelin-Syenit, Foyait, Ijolith) der räumlich unmittelbar mit einem kleinen überwiegend calciokarbonatitischen Intrusivkörper assoziiert ist (Abb. 4.4). Ähnliche Gesteinsparagenesen aus Nephelin-Syenit/Calciokarbonatit, können auch bei den anderen Intrusivkomplexen der Ayopaya-Provinz (Cerro San Cristóbal, Cerro Quenamari) beobachtet werden (Abb. 4.1).

Die Situation am Cerro Sapo (Nephelin-Syenit/Calciokarbonatit, Abb. 4.4) spiegelt fast exemplarisch das petrogenetische nach Modell Le Bas (1977) bzw. Kjarsgaard & Hamilton (1989) für die Entstehung karbonatitischer Schmelzen durch liquidmagmatische Entmischung wider.



**Abb. 7.3:** Schematischer Schnitt durch einen idealisierten Nephelinit-Karbonatit-Komplex nach Le Bas (1987). (K) Zone der oberflächennahen Fenitisierung und Brekzierung, (C1) Sövit-Intrusivkörper, (C2) Alvikitische *cone sheets*, (C3)+(C4) Spätrintrusive karbonatitische Gänge, z.T. ferrokarbonatitisch.

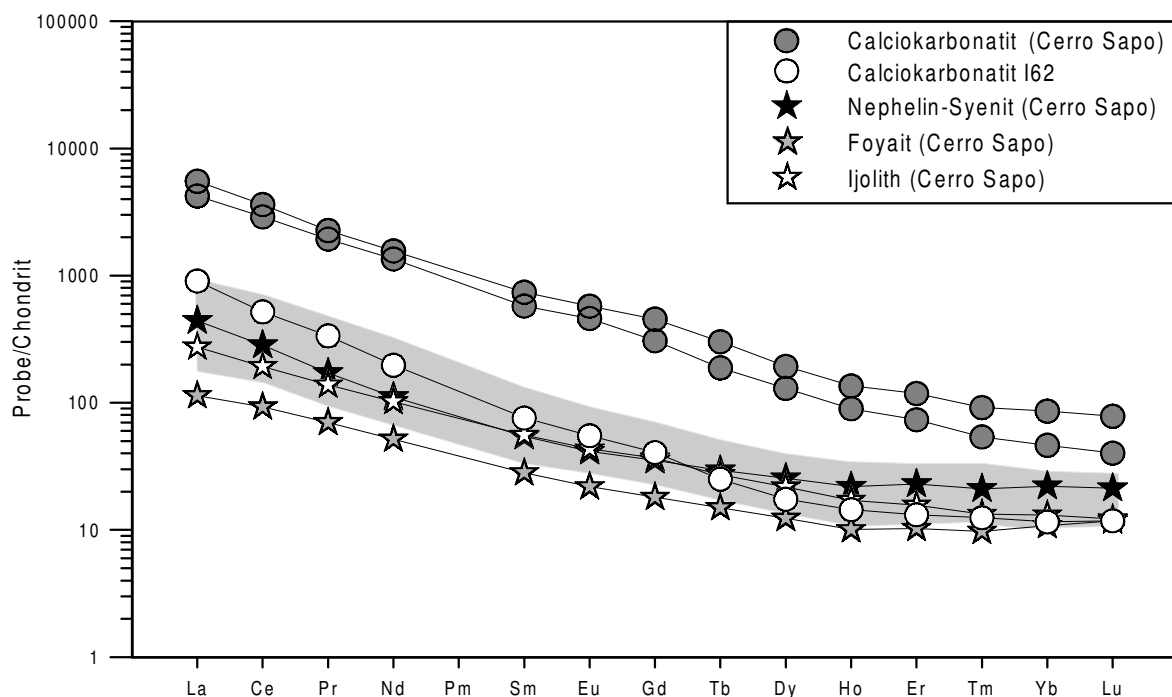
Hinweise, die für eine genetische Beziehung der nephelin-syenitischen Gesteine und der Calciokarbonatite des Cerro Sapo-Komplexes durch liquidmagmatische Entmischung und gleichzeitig gegen eine Entstehung als getrennte primäre Mantelschmelzen sprechen, sind z.B.:

Die sehr enge räumliche Beziehung des calciokarbonatitischen Intrusivkörpers zu dem nephelin-syenitischen Intrusivstock (Abb. 4.4) am Cerro Sapo, aber auch den anderen Intrusivkomplexen der Ayopaya Provinz. Im Gegensatz zu den Magnesiokarbonatiten treten die Calciokarbonatite nie isoliert, sondern nur unmittelbar assoziiert mit Silikatgesteinen auf.

Die fast reine karbonatische Zusammensetzung der Calciokarbonatite vom Cerro Sapo ( $>85$  Gew.%  $\text{CaCO}_3$ ) und die sehr niedrigen  $\text{SiO}_2$ -Gehalte ( $<2.2$  Gew.%) schließen nach Lee & Wyllie (1997) eine Genese als primäre karbonatitische Mantelschmelze aus („forbidden volume“, siehe Kap. 6). Nach Lee & Wyllie (1996), Veksler & Keppler (2000) repräsentieren sövitische Karbonatite mit  $>85$  Gew.% Karbonatanteil wahrscheinlich Kumulate, die durch Trennung von einer alkalireichen (v.a.  $\text{Na}_2\text{O}$ -reichen) wässrigen Fluidphase entstanden sind.

Die Calciokarbonatite des Cerro Sapo-Komplexes sind in Abb. 7.4 durch nahezu parallele **SEE-Verteilungsmuster**, aber durch einen sehr unterschiedlichen Grad der absoluten SEE-Anreicherung gekennzeichnet. Die SEE-Gehalte von Calciokarbonatit I62 liegen lediglich im Bereich der silikatischen Intrusivgesteine, während die anderen Calciokarbonatite um einen fast tausendfach höheren Faktor angereichert sind. Das Verteilungsmuster der Calciokarbonatite ähnelt stark dem der silikatischen Intrusivgesteine des Cerro Sapo-Komplexes (Abb. 7.3), aber auch dem der ultramafischen Ganggesteine und Brekziendiatreme (Abb. 7.2). Durch eine stärkere Anreicherung an leichten SEE (karbonatittypisch) ist der Gradient der Karbonatitkurven jedoch höher ( $\text{La}_n/\text{Yb}_n > 64$ , vgl. Tab. 4.3).

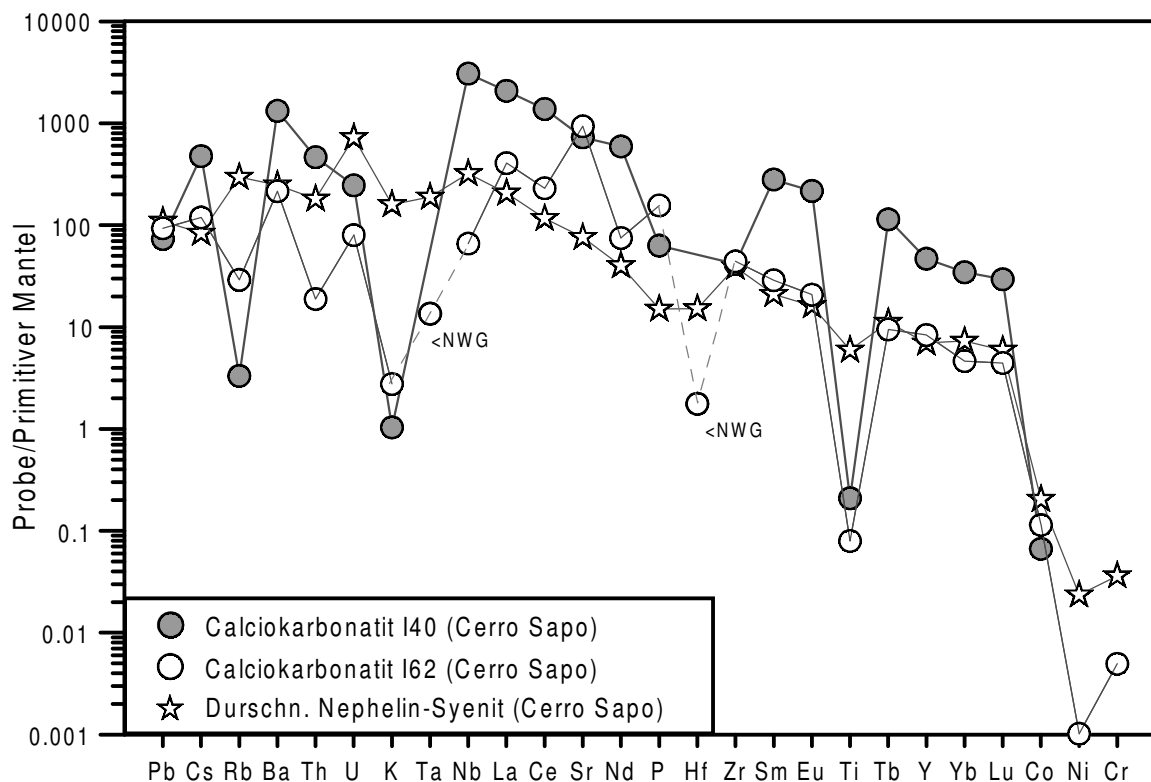
Das Fehlen der typischen negativen Anomalie bei den schweren SEE, die bei den Kimberliten und Magnesiokarbonatiten der Ayopaya-Provinz beobachtet werden kann, sowie eine deutlich geringere Anomalie für Zr im Vergleich zu den Magnesiokarbonatiten (siehe Abb. 7.5) sprechen nicht für residualen Granat in der magmatischen Quelle.



**Abb. 7.4:** SEE-Verteilungsmuster der Calciokarbonatite und der silikatischen Intrusivgesteine des Cerro Sapo-Komplexes im Vergleich zu den ultramafischen Gängen und Diatremen der Ayopaya-Provinz (graues Feld) (normiert gegen Chondrit nach Evensen, 1978). Alle Proben vom Cerro Sapo-Komplex zeigen ähnliche Verteilungsmuster, wobei die Calciokarbonatite durch einen sehr variablen Grad der SEE-Gesamtanreicherung gekennzeichnet sind.

Probe I62 kommt für die folgende Interpretation eine wichtige Rolle zu. Sie zeigt die primitivste C- und O-Isotopenzusammensetzung aller Ayopaya-Karbonatite (Kap. 5.2) und plottet in Abb. 5.4 als einzige Probe im Feld primärer karbonatitischer Mantelschmelzen (nach Hoefs, 1987). Damit kann für diese Probe eine starke Beeinflussung der chemischen Zusammensetzung (s.u.) durch sekundäre Prozesse wie z.B. hydrothermale Alteration, Rekristallisation oder Verwitterung ausgeschlossen werden.

Das **Spurenelement-Verteilungsmuster** von Probe I62 (Abb. 7.5) unterscheidet sich deutlich von dem der anderen Calciokarbonatite des Ayopaya-Gebiets, die durch starke Anreicherungen an inkompatiblen Spurenelementen wie Cs, Ba, Th und U, vor allem jedoch Nb und den Seltenen Erden (s.o.) gekennzeichnet sind.



**Abb. 7.5:** Vergleich der Spurenelement-Verteilungsmuster der Calciokarbonatite mit einem durchschnittlichen Nephelin-Syenit vom Cerro Sapo (normiert gegen Primitiven Mantel nach McDonough & Sun, 1995). Während die meisten Calciokarbonatite (hier vertreten durch I40) z.T. extreme, bis zu 3000-fache Anreicherung an inkompatiblen Spurenelementen (z.B. Nb, SEE) gegenüber dem Primitiven Mantel zeigen, liegen die Werte für Calciokarbonatit I62 eher im Bereich der silikatischen Intrusivgesteine des Cerro Sapo-Komplexes oder darunter.

Die unterschiedlichen Muster der Calciokarbonatite in Abb. 7.5 können als verschiedene Phasen der Entwicklung einer entmischten calciokarbonatitischen Schmelze interpretiert werden. Während I62 ein frühes Stadium der Entmischung widerspiegelt, repräsentieren die anderen Calciokarbonatite ein spätmagmatisches Stadium der Anreicherung an inkompatiblen Elementen durch Kristallfraktionierung. Die Zusammensetzung der konjugierenden Silikatschmelze, die nach der Entmischung ebenfalls eine Fraktionierung durchlaufen hat, wird am ehesten durch einen Mittelwert aus den silikatischen Intrusivgesteinen des Cerro Sapo-Komplexes (Nephelin-Syenite, Foyaite, Ijolithe) widerspiegelt.

I62 zeigt im Vergleich zu den silikatischen Intrusivgesteinen des Cerro Sapo-Komplexes ähnliche An- und Abreicherungsmuster wie sie nach den experimentell ermittelten Verteilungskoeffizienten von Hamilton et al. (1989), Jones et al. (1995) sowie Veksler et al. (1998) für im Krustenniveau entmischte Karbonatitschmelzen zu erwarten sind. Die liquidmagmatische Entmischung einer karbonatreichen Silikatschmelze führt in den entmischten Karbonatschmelzen zu charakteristischen Spurenelement-An- und Abreicherungen, die sich deutlich von denen primärer karbonatitischer Mantelschmelzen unterscheiden. Die Verteilungskoeffizienten für konjugierende silikatische und karbonatische Schmelzphasen (z.B. Nephelinit/Calciokarbonatit, nach Hamilton et al., 1989) belegen bei verschiedenen Krustendrücken (zwischen 1 kbar und 20 kbar) für Elemente wie Nb, Ta, Hf, Th, U und z.T. die SEE (v.a. leichte SEE bei niedrigen Drücken <2 kbar) eine Anreicherung in der Silikatschmelze. Andere Elemente wie Ba, Zr und die SEE zeigen variablere Verhalten. Sie werden in starker Abhängigkeit von Druck und Temperatur entweder in einer der beiden Phasen angereichert oder verteilen sich in etwa gleich auf beide Schmelzphasen mit Koeffizienten um den Wert 1. P und Sr werden dagegen auch bei Krustenbedingungen stets in der Karbonatitschmelze angereichert (Jones et al., 1995; Veksler et al., 1998).

Die Spurenelement-Verteilungskurve von Probe I62 ist dementsprechend in Abb. 7.5 u.a. durch starke negative Anomalien für Th und Nb charakterisiert. Die Werte für Ta und Hf liegen sogar unter der jeweiligen analytischen Nachweisgrenze (Tab. 4.3). Im Vergleich zum durchschnittlichen Nephelin-Syenit vom Cerro Sapo-Komplex in Abb. 7.5 zeigt die Karbonatitprobe deutlich niedrigere Gehalte an U sowie ähnliche Anreicherungen für Ba, Zr, Y und den mittleren und schweren Seltenen Erden. Die leichten SEE erscheinen gegenüber den Silikatgesteinen dagegen leicht angereichert (siehe auch Abb. 7.4). Des weiteren ist das Verteilungsmuster von I62 durch starke positive Anomalien für Sr und P gekennzeichnet.

Sogenanntes „*trace element decoupling*“ (nach Veksler et al., 1998) durch *liquid immiscibility* bei einigen ansonsten recht konstanten Elementverhältnissen (z.B. Zr/Hf oder Nb/Ta) durch unterschiedliche Anreicherungen in den entmischenden Phasen ist eine mögliche Ursache für die stark unterschiedlichen Grade der Anreicherung dieser Elementpaare in den Calciokarbonatiten. Während z.B. der Nb-Gehalt in den Calciokarbonatiten bis zu 2000 ppm erreicht, liegen die Werte für Ta unter der Nachweisgrenze.

Die hohen Ba-, Th-, Nb- und SEE-Gehalte einiger Calciokarbonatit-Proben des Cerro Sapo-Komplexes, mit bis zu 5000-fachen Anreicherungen gegenüber dem Primitiven Mantel (z.B. für Nb, siehe Abb. 7.5) und z.T. 1000-facher Anreicherung gegenüber I62 (SEE, Abb. 7.4) lassen sich somit nicht durch einen einfachen Entmischungsprozess erklären. Solche extremen Anreicherungen entstehen wahrscheinlich durch subsequente, extreme Kristallisationsfraktionierung in der Karbonatitschmelze. Die inkompatiblen Elemente, aber auch Alkalien werden dabei im Zuge der Calcitkristallisation in der karbonatitischen Restschmelze konzentriert. Nach Kjarsgaard & Hamilton (1988) bilden sich alkalireiche Karbonatphasen sowie Pyrochlor und die meisten SEE-reichen Karbonatphasen erst, wenn mehr als 50% einer Karbonatschmelze kristallisiert sind.

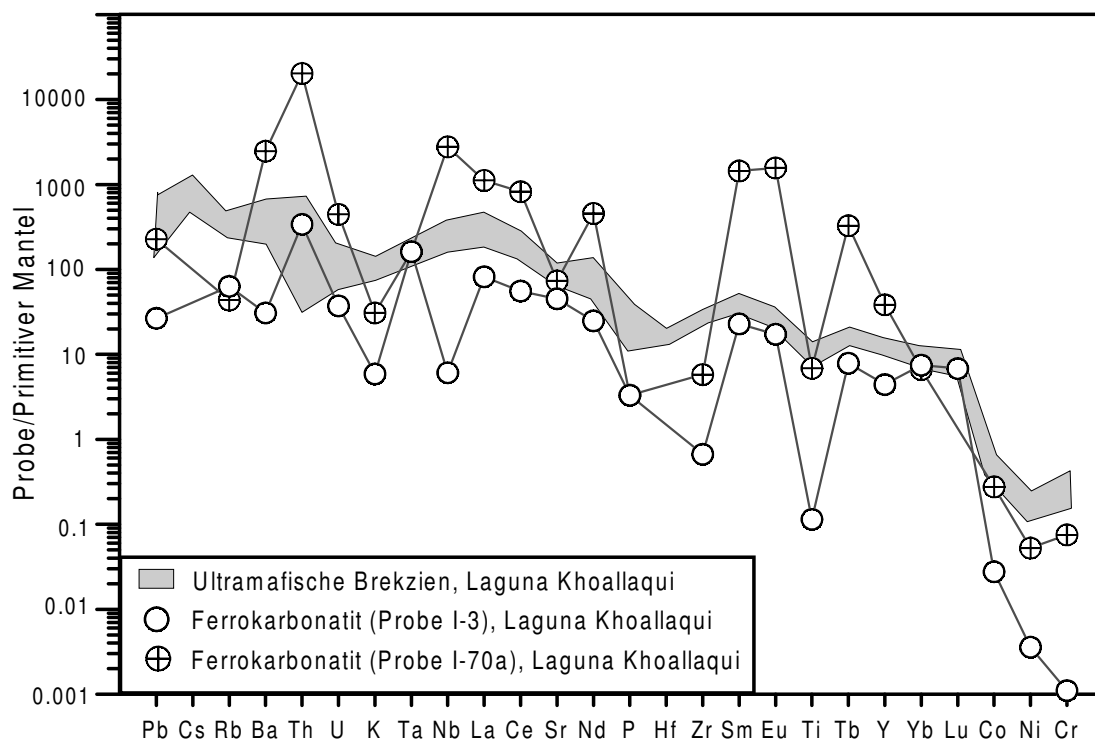
**Isotopengeochemische Hinweise** auf eine Entstehung der Gesteinsparagenese des Cerro Sapo-Komplexes durch liquidmagmatische Entmischung wurden bereits in Kap. 5.1 ausführlich besprochen.

### 7.2.2 Liquid immiscibility in den ultramafischen Brekziendiatremen?

Wie die nephelin-syenitischen Intrusivkörper sind auch die ultramafischen melilithitischen bis nephelinitischen Brekziendiatreme der Ayopaya-Provinz, die in Kap. 4.2.5 exemplarisch an Hand der Brekzienkörper der Laguna Khoallaqui besprochen wurden, unmittelbar mit Karbonatiten assoziiert. Es handelt sich dabei um silikatarmer (<5 Gew.%  $\text{SiO}_2$ ), alkaliarme Ferro- bis Magnesiokarbonatite, die in Form von nur m-mächtigen, schlierigen Linsen und unregelmäßigen Körpern sowohl innerhalb als auch in der Umrandung der Diatreme auftreten. Daneben bildet Karbonat eine wichtige Matrixkomponente der Diatreme.

Auch bei diesen Karbonatiten kann man von einer Entstehung durch Entmischung aus einer karbonatreichen, ultramafischen, in diesem Fall melilithitischen, Mantelschmelze ausgehen. Alle Diatreme und eine Großteil der ultramafischen Ganggesteine der Ayopaya-Provinz sind durch einen hohen primären Karbonatgehalt gekennzeichnet. Dieser spiegelt sich in hohen  $\text{CO}_2$ -Gehalten wider, die bei den frühmagmatischen melilithitischen Autolithen der Diatreme bis zu 11 Gew.% erreichen (Tab. 4.7; 4.8). Die Mantelherkunft der Karbonatphase der Diatreme wird durch  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte von -4.7 bzw. -5.4 bestätigt, die im Bereich von primären karbonatitischen Mantelschmelzen nach Hoefs (1987) liegen (siehe Abb. 5.2).

Ähnlich wie die Calciokarbonatite zeigen die Karbonatite der Diatreme stark unterschiedliche Spurenelement-Verteilungsmuster (Abb. 7.6), die jedoch stark durch die komplexen hydrothermalen und magmatischen Vorgänge innerhalb der Diatreme beeinflusst sind bzw. aus den sehr geringen Schmelzvolumina der Karbonatit-Phasen resultieren.



**Abb. 7.6:** Vergleich der Spurenelement-Verteilungsmuster der silikatischen und karbonatitischen Phasen der melilithitischen bis nephelinitischen Brekziendiatreme der Laguna Khoallaqui (normiert gegen den Primitiven Mantel nach McDonough & Sun, 1995). Während Probe I-70a durch starke Anreicherungen an inkompatiblen Spurenelementen wie Ba, Th, Nb sowie den leichten und mittleren SEE gekennzeichnet ist, liegen die Gehalte von Karbonatit I-3 im Bereich der silikatischen Gesteinsphasen der Diatreme oder darunter.

Die experimentellen Verteilungskoeffizienten für *liquid immiscibility* im Krustenniveau (nach Hamilton et al., 1989; Jones et al., 1995; Veksler et al., 1998) lassen sich somit nicht ohne weiteres auf die Diatrem-Karbonatite übertragen. Für eine liquidmagmatische Entmischung aus einer Silikatschmelze sprechen die starken negativen Anomalien für Nb und Zr sowie die im Vergleich zu den assoziierten Silikatgesteinen niedrigeren SEE-Gehalte von Probe I-3. Andere Merkmale wie z.B. die hohen Th- und Ta-Gehalte bzw. niedrigen Ba- und P-Gehalte bei I-3 oder die extremen Anreicherungen an Th und den SEE bei I-70a sind dagegen nicht konsistent mit einem einfachen Entmischungsmodell.

Der magmatische Entwicklungstrend der silikatischen Phasen der Diatreme der Laguna Khoallaqui von Melilithit über Nephelinit zu Tephriphonolith/Phonolith (siehe Kap. 4.2.5) ist mit einer gleichzeitigen Abnahme des Karbonatgehaltes verbunden (Tab. 4.7). Ähnliche Trends in zahlreichen Alkaligesteinskomplexen (von Nephelinit zu Nephelin-Syenit bzw. Phonolith) führen Kjarsgaard & Hamilton (1989) auf kontinuierliche Karbonatentmischung zurück.

### **7.3 Der Sodalith-Ankerit-Baryt-Gang des Cerro Sapo-Komplexes als Ergebnis extremer Kristallisationsfraktionierung**

Der spektakuläre Sodalith-Ankerit-Baryt-Gang des Cerro Sapo-Komplexes, der sowohl den nephelin-syenitischen Intrusivstock als auch das sedimentäre Nebengestein schneidet, erreicht eine Länge von mindestens 3 km und eine Mächtigkeit von bis zu 8 m. Er repräsentiert ein komplex zusammengesetztes karbonatitisch-silikatisches Mischgestein, dessen Aufbau, petrographische Zusammensetzung und Chemismus in Kap. 4.2.1.3 ausführlich beschrieben wurden.

Die Spurenelement- und SEE-Verteilungen (Abb. 4.13; 4.14) der Probensuite vom Sodalith-Ankerit-Baryt-Gang zeigen sowohl für die fast reinen Karbonatite als auch den Sodalith sehr ähnliche Muster. Diese Beobachtung und die relativen Element-An- und Abreicherungen der Gangproben im Vergleich zu den Nephelin-Syeniten (Abb. 4.13b) sind nicht konsistent mit den Verteilungskoeffizienten nach Veksler et al. (1998) oder Jones et al. (1995) und sprechen somit gegen eine Bildung des Sodalith-Ankerit-Baryt-Systems durch liquidmagmatische Entmischung.

Der Sodalith-Ankerit-Baryt-Gang wird als Produkt einer hochfraktionierten, karbonat- und wasserreichen, peralkalinen Residualschmelze des nephelin-syenitischen Intrusivkörpers des Cerro Sapo-Komplexes interpretiert. Ein direkter genetischer Zusammenhang zwischen dem Sodalith-Ankerit-Baryt-Gang und dem nephelin-syenitischen Intrusivkörper ist auf Grund des Geländebefundes und des dominanten Auftretens des seltenen Minerals Sodalith in beiden Intrusivphasen offensichtlich. Der Sodalith bildet dabei kein metasomatisches Verdrängungsmineral (s.u.), sondern kann eindeutig als spätmagmatische Solidusphase identifiziert werden (siehe auch Ahlfeld & Mosebach, 1935). Ahlfeld & Mosebach (1935) interpretierten den Gang aus diesem Grund als Pegmatit des nephelin-syenitischen Intrusivstockes.

Die Entstehung karbonatreicher bis karbonatitischer Residualschmelzen, wie der des Sodalith-Ankerit-Baryt-Ganges, kann auf extreme Kristallisationsfraktionierung von karbonathaltigen alkalinen Silikatschmelzen zurückgeführt werden (z.B. King, 1949; Bailey, 1993; Bell & Keller, 1995; Veksler et al., 1998). Dabei kommt es durch die fortschreitende Kristallisation des Silikatanteils der Stammschmelze zur stetigen Anreicherung von Karbonat und wässrigen Fluiden in der Restschmelze, die schließlich karbonatitische Zusammensetzungen erreichen kann.

Die zur Bildung des Sodaliths erforderlichen sehr hohen  $\text{Na}_2\text{O}$ -Gehalte (Sodalith enthält um 24 Gew.%  $\text{Na}_2\text{O}$ , siehe Tab.4.2) in der Restschmelze können nach Cooper et al. (1975) bzw. Veksler & Keppler (2000) ebenfalls auf Anreicherungsprozesse bei fraktionierter Kristallisation aus einer karbonatreichen Silikatschmelze zurückgeführt werden. Im Falle des Cerro Sapo-Komplexes hat die nephelin-syenitische Stammschmelze dabei durch die vorausgegangene Entmischung des Calciokarbonatits (Kap. 7.2) möglicherweise bereits eine Voranreicherung an Alkalien erfahren (siehe Kjarsgaard & Hamilton, 1989). Der allmähliche Anstieg des  $\text{Na}_2\text{O}$ -Gehaltes während der Kristallisation des silikatischen Intrusivkörpers vom Cerro Sapo ist durch den zunehmenden Sodalith-Anteil in den Nephelin-Syeniten bzw. Foyaiten dokumentiert, in denen dieser stets die jüngste magmatische Hauptphase bildet (Kap. 4.2.1.3). Karbonat-Mikrokristalle in xenomorphen Sodalithen von einigen höher fraktionierten Foyaiten belegen gleichzeitig die allmähliche Karbonatsättigung der Restschmelze.

Innerhalb der Restschmelze sprechen die experimentell ermittelten **Verteilungskoeffizienten** zwischen karbonatitischen Schmelzen und wässrigen Fluidphasen nach Veksler & Keppler (2000) bei 0.1-0.2 GPa und 700-900°C für eine starke relative Anreicherung von  $\text{Na}_2\text{O}$  in der Fluidphase. Dieser Effekt nimmt bei steigendem Druck und steigender Temperatur zu (Koster van Groos, 1990). Der Anteil an wässrigen Fluidphasen in karbonatitischen Schmelzen erreicht nach den experimentellen Ergebnissen von Keppler (2003) (bei 0.25-2.25 kbar) deutlich höhere Werte (z.B. 10 Gew.%  $\text{H}_2\text{O}$  bei 1 kbar, 900°C) als in vergleichbaren Silikatschmelzen. Für eine starke Beteiligung von Fluidphasen an der Restschmelze des Cerro Sapo-Komplexes sprechen u.a. auch die hohen Cl- (v.a. in Sodalith) und  $\text{SO}_2$ -Gehalte (siehe Rankin & Le Bas, 1974; Samson et al., 1995; Bühn & Rankin, 1999) des Sodalith-Ankerit-Baryt-Systems (Tab. 4.4).

Hohe BaO-Gehalte (>20 Gew.% BaO), wie sie im Sodalith-Ankerit-Baryt-Gang auftreten, sind in Zusammenhang mit Ferrokarbonatiten nicht ungewöhnlich (Woolley & Kempe et al. 1989). Nach Mariano (1989) kristallisiert Baryt dabei entweder direkt aus der Karbonatit-schmelze (z.B. in Mountain Pass/USA, Jones & Wyllie, 1983) oder bildet sich aus niedrigtemperierten hydrothermalen Fluiden.

Der genetische Zusammenhang zwischen dem Sodalith-Ankerit-Baryt-Gang und dem nephelin-syenitischen Intrusivkörper wird auch durch die **Sr-Nd-Isotopendaten** bestätigt (Kap. 5.1). Der  $\epsilon_{\text{Nd}}$ -Werte der Ferrokarbonatitphase des Sodalith-Ankerit-Baryt-Ganges (+3.4, siehe Tab. 5.1) liegt, bei sekundär erhöhten  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnissen (Abb. 5.1), im Bereich der anderen Proben des Cerro Sapo-Komplexes ( $\epsilon_{\text{Nd}}$  +2.9 bis +3.5). Dies spricht für eine gemeinsame abgereicherte Mantelquelle der silikatischen und karbonatischen Schmelzphasen.



Ähnliche Mineralparagenesen aus Sodalith und Ankerit, die in der Epembe/Swartbooisdrif-Alkaligesteinsprovinz in Namibia auftreten, werden als Produkte einer intensiven metasomatischen Umwandlung von magmatischen Intrusivgesteinen (Anorthosit) im Kontakt mit jüngeren ferrokarbonatitischen Schmelzen interpretiert (von Seckendorff et al., 2000; Thompson et al., 2002). Ein solches Entstehungsmodell kann für das Sodalithvorkommen von Ayopaya zum Beispiel auf Grund der zahlreichen magmatischen Texturen des Ganges wie Fließgefügen (Abb. 4.12 d, e, f), scharfen intrusiven Kontakten (Abb. 4.12 c) oder den variablen Kristallisationsfolgen (Abb. 4.12 g) ausgeschlossen werden.

#### 7.4 Kretazischer Natrovulkanismus im Ayopaya-Gebiet? - Ähnlichkeiten zu Oldoinyo Lengai/Tansania

Der Sodalith-Ankerit-Baryt-Gang des Cerro Sapo-Komplexes zeigt in Bezug auf seine ungewöhnlichen geochemischen und petrographischen Merkmale sowie seine Petrogenese interessante Übereinstimmungen mit den exotischen Natrokarbonatit-Laven des **Oldoinyo Lengai-Vulkans** in Tansania (z.B. Bell & Keller, 1995), der den einzigen aktiven rezenten Karbonatitvulkan der Welt repräsentiert. Die sehr ungewöhnlich zusammengesetzten Natrokarbonatite (Tab. 7.1) treten in Form von sehr niedrig-viskosen Laven (Pinkerton et al., 1995) mit extrem niedrigen Ausfließ-Temperaturen von 491-593°C auf (Krafft & Keller, 1989; Dawson et al., 1995). Die magmatische Gesteinsparagenese des Oldoinyo Lengai ähnelt stark der des Cerro Sapo-Komplexes (Kap. 4.2.1, Abb. 4.4). Sie besteht neben den Karbonatiten vor allem aus alkalinen Nepheliniten und Phonolithen sowie untergeordnet aus Olivin-Melilithiten. Xenolithe belegen eine Suite von entsprechenden Intrusivgesteinen, die u.a. Ijolith, Nephelin-Syenit, Jacupirangit (Klinopyroxenit) und Sövit (Dawson, 1962; Dawson, 1989; Bell & Keller, 1995) umfasst.

Sowohl die Natrokarbonatite von Oldoinyo Lengai als auch der Sodalith-Ankerit-Baryt-Gang vom Cerro Sapo sind in ihrer exotischen petrographischen und chemischen Zusammensetzung weltweit einzigartig. Trotz der unterschiedlichen Mineralparagenesen (vgl. Tab. 7.1) zeigen beide auffällige Ähnlichkeiten in ihren charakteristischen Elementspektren, die aus ähnlichen Anreicherungsprozessen resultieren. Beide Vorkommen reflektieren spätmagmatische Systeme, die in Zusammenhang mit karbonatreichem, alkalinem Magmatismus stehen und die durch ungewöhnlich hohe Anreicherungen an beispielsweise Na, Cl, Ba, Sr, SO<sub>3</sub> in Verbindung mit karbonatitischen Schmelzen gekennzeichnet sind (Tab. 7.1).

Die Entstehung natrokarbonatitischer Schmelzen und ihrer ungewöhnlichen Elementanreicherungen wird nach wie vor kontrovers diskutiert. Das gängigste Modell ist die Entstehung durch liquidmagmatische Entmischung, wobei extreme Elementanreicherungen erst bei der anschließenden Kristallisation der karbonatitischen Teilschmelze erfolgen (Kjarsgaard et al., 1995; Church & Jones, 1995; Petibon et al., 1998). Alternative Modelle nach Bailey (1993), Nielsen et al. (1997) sowie Nielsen & Veksler (2002) interpretieren die Natrokarbonatite dagegen als mobile, alkaline Kondensate aus co-existenten CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-reichen Fluidphasen, die von CO<sub>2</sub>-reichen silikatischen Schmelzen freigesetzt werden. Die bei

diesem Modell wirksamen Anreicherungsprozesse entsprechen weitgehend denen des für den Sodalith-Ankerit-Baryt-Gang vorgeschlagenen petrogenetischen Modells (s.o.).

Nach Kjarsgaard et al. (1995) bzw. Dawson (1998) spiegeln von den am Oldoinyo Lengai auftretenden silikatischen Magmatiten am ehesten karbonatgesättigte peralkaline Wollastonit-Nephelinite (Sodalith-führend) bzw. peralkaline CO<sub>2</sub>-gesättigte Combeit-Nephelinite die Zusammensetzung der Ausgangsschmelzen der Natrokarbonatit-Entwicklung wider. Solche Zusammensetzungen ähneln den Sodalith-reichen, karbonatgesättigten Phasen des nephelinsyenitischen Intrusivkörpers des Cerro Sapo-Komplexes. Das Mineral Combeit, Na<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>9</sub>, der Nephelinite vom Lengai ist ein seltenes Silikatmineral, dass durch ähnlich starke Na<sub>2</sub>O-Anreicherungen wie Sodalith mit >22 Gew.% Na<sub>2</sub>O gekennzeichnet ist.

**Tab. 7.1:** Vergleich der Mineralparagenesen des Sodalith-Ankerit-Baryt-Ganges und der Natrokarbonatite vom Oldoinyo Lengai (siehe Bell & Keller, 1995).

Oldoinyo Lengai/Tansania	Sodalith-Ankerit-Baryt-Gang Cerro Sapo-Komplex/Ayopaya
<i>MINERALPARAGENESE</i>	
<b>Natrokarbonate</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Nyerereit (Na, K)<sub>2</sub>(Ca, Sr, Ba)(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub></li> <li>• Gregoryit (Na, K)(Ca, Sr, Ba)CO<sub>3</sub></li> </ul> <b>Nebengemengteile</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Sylvit KCl</li> <li>• Fluorit CaF<sub>2</sub></li> <li>• Alabandit MnS</li> <li>• Whiterit BaCO<sub>3</sub></li> <li>• Baryt BaSO<sub>4</sub></li> <li>• Apatit Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>F</li> <li>• Sulfide, z.B. FeS<sub>2</sub>, FeS, ZnS, PbS</li> </ul>	<b>Hauptgemengteile</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Sodalith Na<sub>8</sub>(Cl<sub>2</sub>/(AlSiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>)</li> <li>• Ankerit Ca(Fe, Mg, Mn)(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub></li> <li>• Baryt BaSO<sub>4</sub></li> </ul> <b>Nebengemengteile</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Sulfide, z.B. PbS, CuFeS<sub>2</sub>, FeS<sub>2</sub>, ZnS</li> <li>• Strontianit SrCO<sub>3</sub></li> <li>• Strontiumapatit (Sr, Ca)<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>F</li> <li>• SEE-reiche Minerale (Kap. 4.2.1.3)</li> </ul>

Nach Keller & Spettel (1995) sind Natrokarbonatite im Vergleich zu anderen Karbonatitvorkommen neben der Anreicherung an Alkalien vor allem durch ungewöhnlich hohe Gehalte an SrO (1.4 Gew.%), BaO (bis 2.4 Gew.%) und Cl (sowie Br) gekennzeichnet. Die Proben des Sodalith-Ankerit-Baryt-Ganges (Tab. 4.4) erreichen noch höhere SrO-Gehalte um 2.2 Gew.%, während BaO sogar eine der Hauptkomponenten des Ganges bildet. Die hohen Cl-Gehalte des Ganges spiegeln sich im Sodalith wider, in dem 4.6 Gew.% Cl und 300 ppm Br nachgewiesen werden konnten (Tab. 4.4). Charakteristisch für Natrokarbonatite sind nach Keller & Spettel (1995) auch Karbonatit-untypische außerordentlich niedrige Nb-Gehalte (23-36 ppm), die beim Sodalith-Ankerit-Baryt-Gang bei vergleichbaren Werten (<52 ppm Nb) liegen.

Ein direkter geochemischer Vergleich des Sodalith-Ankerit-Baryt-Ganges mit den Natrokarbonatiten von Oldoinyo Lengai erscheint auf Grund der unregelmäßigen Elementverteilung in dem sehr inhomogen aufgebauten Sodalith-Ankerit-Baryt-Gang

(Tab. 4.4, Kap. 4.2.1.3) schwierig bzw. wenig sinnvoll. Außerdem resultieren zahlreiche typische Merkmale der Natrokarbonatite, wie z.B. die im Vergleich zum Sodalith-Ankerit-Baryt-Gang hohen  $K_2O$ - und F-Gehalte aus, spätmagmatischen Anreicherungsprozessen (Kjarsgaard et al., 1995; Gittins & Jago, 1998).

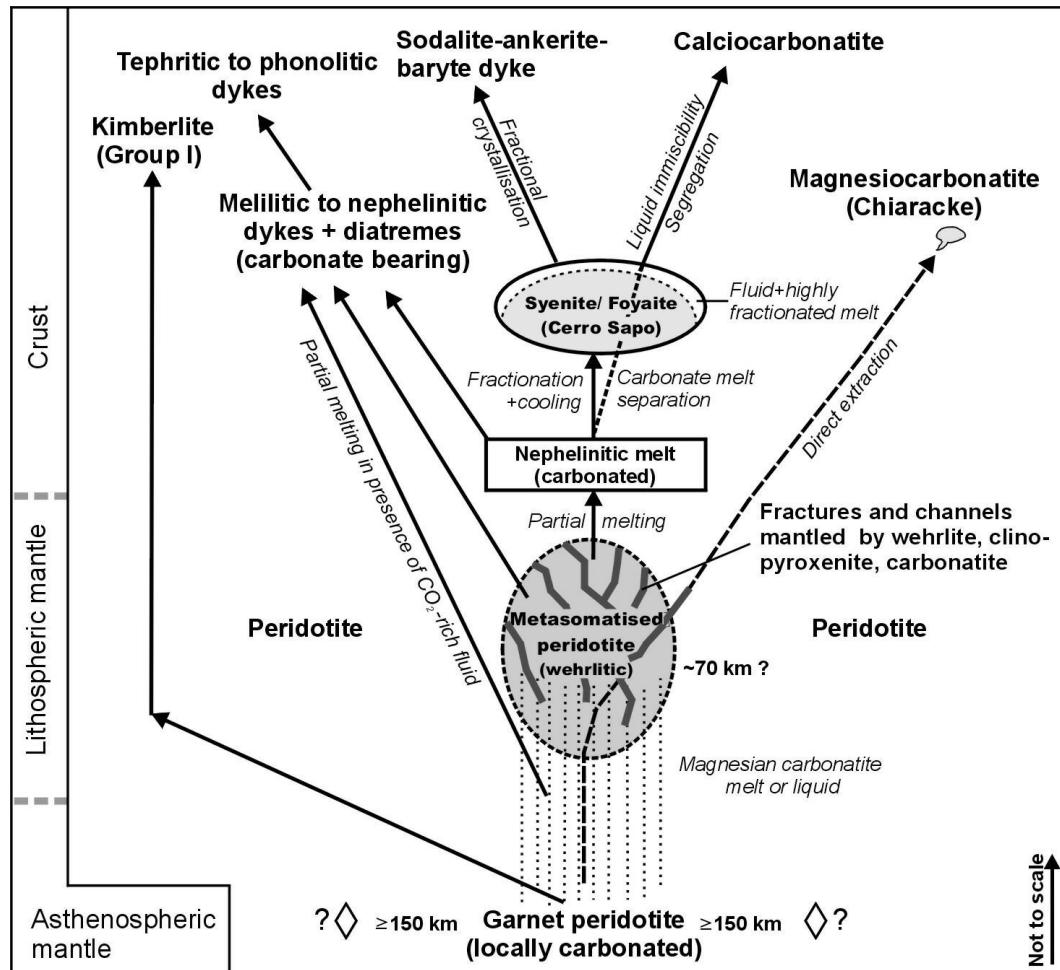
Die unterschiedlichen Mineralparagenesen des Sodalith-Ankerit-Baryt-Ganges und der Natrokarbonatite resultieren wahrscheinlich aus den verschiedenen p/T-Bedingungen bei der Kristallisation bzw. aus dem unterschiedlichen Fraktionierungsgrad der primär ähnlichen silikatführenden,  $Na_2O$ -reichen, karbonatitischen Ausgangsschmelzen. Auch bei den Natrokarbonatiten geht man von primär höheren  $SiO_2$ -Gehalten (>5 Gew.%) in den karbonatitischen Stammschmelzen aus (Petibon et al., 1998). Die fast rein karbonatischen Zusammensetzungen der natrokarbonatitischen Laven entstehen demnach erst durch fraktionierte Kristallisation von Silikatmineralen wie Nephelin. Dabei wird der Solidus der Natrokarbonate nach Petibon et al. (1998) bzw. Nielsen & Veksler (2000) bei Drücken um 1-2 kbar erst bei <635°C erreicht. Bei höheren p/T-Bedingungen (über dem Natrokarbonat-Solidus) bilden sich aus silikathaltigen bzw. -reichen karbonatitischen Schmelzen zuerst alkalireiche Silikatminerale (Nephelin, Kalifeldspat, Sodalith, Combeite) und co-existente alkaline Karbonatschmelzen (siehe Kjarsgaard et al., 1995; Petibon et al., 1998; Nielsen & Veksler, 2002).

Eine solche Konstellation spiegelt die Situation im Bereich des Sodalith-Ankerit-Baryt-Ganges wider. Das charakteristische Gefüge des Sodalith-Ankerit-Baryt-Ganges, z.B. die engständige Bänderung aus Sodalith und Ankerit (siehe Abb. 4.12 d-g), belegt ein gemischtes silikatisch-karbonatitisches System im Gleichgewicht bzw. die Co-Existenz von unmischbaren silikatischen und karbonatischen Schmelz- bzw. Fluidphasen. Eine solche Unmischbarkeit bedingt jedoch nicht notwendigerweise eine Entstehung durch liquid-magmatische Entmischung.

Die Prozesse und die petrogenetische Ausgangssituation, die zur Bildung der Natrokarbonatite von Oldoinyo Lengai und zur Bildung des Sodalith-Ankerit-Baryt-Ganges vom Cerro Sapo geführt haben, sind trotz der unterschiedlichen Mineralparagenesen durchaus vergleichbar. Zusammenfassend kann man den Sodalith-Ankerit-Baryt-Gang hypothetisch als eine Art intrusives Äquivalent zu den Natrokarbonatit-Laven von Oldoinyo Lengai bzw. den Cerro Sapo-Komplex als intrusives Stockwerk eines potentiellen Natrokarbonatit-Vulkans interpretieren.

## 8 Petrogenetisches Modell

Das folgende petrogenetische Modell für die Entstehung der alkalinen Gesteinsassoziation der Ayopaya-Provinz (Abb. 8.1) wurde auf Basis der Ergebnisse der petrographischen-geochemischen Untersuchungen und des theoretischen Hintergrundes (Kap. 6) entwickelt. Es repräsentiert eine Zusammenfassung der Karbonatit-petrogenetischen Interpretation in Kap. 7.1 bis 7.3.



**Abb. 8.1:** Schematisches Modell zur Petrogenese der Ayopaya-Alkaligesteinsprovinz. Die Rhomben am unteren Rand der Abbildung stellen den möglichen Bezug zwischen den alluvialen Diamanten der Ayopaya-Provinz und einer tiefen Mantelquelle her. Die Tiefe von 70 km für den Bereich der metasomatischen Peridotit-Umwandlung entspricht dem *solidus ledge* nach Wyllie & Lee (1998a).

Der Einfluss einer tiefen Mantelquelle auf den Magmatismus in der Ayopaya-Provinz ist durch das Auftreten von Kimberlit und Diamant belegt. Die Bildung von Kimberlit wird im allgemeinen auf niedrig-gradiges Aufschmelzen eines Granat-peridotitischen Mantels in Tiefen  $>150$  km zurückgeführt (z.B. Alibert et al., 1983; Ringwood et al., 1992). Die Magnesiokarbonatite von Chiaracke zeigen viele Merkmale von primitiven, primären karbonatischen Mantelschmelzen aus Tiefen  $>70$  km (z.B. nach Ryabchikov et al., 1989; Dalton & Wood, 1993; Harmer & Gittins, 1997) (Kap. 7.1), wobei die sehr charakteristischen Spurenelement-Verteilungsmuster (v.a. SEE) auf residualen Granat hinweisen.

Dalton & Presnall (1998a) belegen in diesem Zusammenhang genetische Verbindungen zwischen Kimberliten und Magnesiokarbonatiten durch Variationen im Grad der partiellen Aufschmelzung eines karbonatisierten Granat-peridotitischen Mantels bei Drücken von mindestens 6 GPa (Kap. 6).

Im Mantel aufsteigende magnesiokarbonatitische Schmelzen oder Fluide verursachen in Bereichen oberhalb des *solidus ledge* bei ca. 70 km Tiefe (siehe Kap. 6) eine metasomatische Umwandlung des peridotitischen Mantels in Wehrlit durch die Reaktion der Schmelze mit dem Mantel-Orthopyroxen (Reaktionen [1] und [2] in Kap. 6). Der Aufstieg magnesiokarbonatitischer Mantelschmelzen bis in Krustenstockwerke (Kap. 7.1, bzw. Pfad 4 in Abb. 6.5), wie er für die Chiaracke-Karbonatite vermutet wird (Abb. 8.1), ist nur möglich, wenn die Schmelzen durch vorheriges *path clearing* durch die oben genannten Reaktionen bzw. durch *channelways* aus Wehrlit, Klinopyroxenit, Karbonatit gegenüber dem peridotitischen Mantel abgeschirmt werden (Abb. 6.5).

Die Existenz eines metasomatisierten Mantels ist für die Ayopaya-Provinz durch zahlreiche wehrlitische bis klinopyroxenitische z.T. karbonatführende Xenolithe in den ultramafischen Gängen und Diatremen belegt (Kap. 4.2.5, Abb. 4.20e).

Die melilithitischen bis nephelinitischen Brekziendiatreme und Gänge der Ayopaya-Provinz können auf Aufschmelzen eines solchen karbonatisierten, wehrlitischen Mantels (nach Wyllie & Lee; 1998; Stoppa & Woolley, 1997) (Pfade 6 u. 7 in Abb. 6.4) oder auf partielles Aufschmelzen eines karbonatisierten Lherzolits in Tiefen >70 km (2.7-3.5 GPa, nach Brey & Green, 1977; Brey, 1978) zurückgeführt werden. Sie sind entsprechend durch zumeist hohe primäre Karbonatgehalte (Tab. 4.7; 4.8) sowie starke Anreicherungen an inkompatiblen Spurenelementen (Abb. 4.24) gekennzeichnet, die auch in fast allen anderen magmatischen Silikatgesteinen der Ayopaya-Provinz beobachtet werden können.

Der Cerro Sapo ist in Abb. 8.1 stellvertretend für die anderen nephelin-syenitischen Intrusivkomplexe der Ayopaya-Provinz, die ebenfalls mit Karbonatiten assoziiert sind, dargestellt. Die exotische Gesteinsparagenese des Cerro Sapo-Komplexes kann auf liquidmagmatische Entmischung des Calciokarbonatits aus einer karbonatreichen, silikatischen Mantelschmelze (z.B. nach Le Bas, 1977; Kjarsgaard & Hamilton, 1989) sowie anschließende extreme Kristallisationsfraktionierung der konjugierenden Silikatschmelze (Nephelin-Syenit, Sodalith-Ankerit-Baryt-Gang) zurückgeführt werden.

## 9 Schlussfolgerungen und Ergebnisse

In der Ayopaya-Provinz wurde eine kretazische Alkaligesteinsassoziation untersucht, die in ihrer bemerkenswerten petrologischen Vielfalt für die Anden Südamerikas einzigartig ist. Die Ayopaya-Alkaligesteinsprovinz repräsentiert u.a. das einzige bekannte Vorkommen von Karbonatit in den Anden.

Die Ayopaya-Alkaligesteinsprovinz ist Teil eines kontinentweiten mesozoischen Riftsystems, das große Ähnlichkeit zu den Ostafrikanischen Gräben aufweist, dessen Entwicklung jedoch auf Grund der Lage an einem kontinentalen Plattenrand bzw. das Einsetzen der andinen Orogenese (ab dem Oligozän) abgebrochen wurde. Die Relikte des mesozoischen Rifts finden sich in Bolivien heute in Höhen bis >4000 m NN.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit gelang der erste Nachweis von Kimberlit in den Anden Südamerikas. Das Auftreten von Kimberlit liefert eine mögliche Erklärung für die gelegentlichen, bisher rätselhaften Diamantfunde im andinen und subandinen Raum nördlich der Ayopaya-Provinz. Im Kimberlitgang von Independencia konnten keine Diamanten nachgewiesen werden, jedoch sind weitere Kimberlit-Vorkommen im Ayopaya-Gebiet zu erwarten

Die Ayopaya-Alkaligesteinsprovinz belegt exemplarisch die Koexistenz der drei kontrovers diskutierten Modelle zur Karbonatitpetrogenese, nämlich primäre Mantelschmelzen (Chiaracke), liquidmagmatische Entmischung (Calciokarbonatit vom Cerro Sapo-Komplex) oder extreme Kristallisationsfraktionierung aus karbonatreichen Silikatschmelzen (Sodalith-Ankerit-Baryt-Gang) und untermauert damit den Kommentar von Bell et al. (1998): „.....there are carbonatites and carbonatites“

Der Aufstieg primärer magnesiokarbonatitischer Mantelschmelzen aus Tiefen >70 km bis in Krustenstockwerke wurde von vielen Bearbeitern (z.B. Harmer & Gittins, 1997; Lee & Wyllie, 2000) postuliert; bisher fehlte jedoch der natürliche Nachweis einer solchen Schmelze (evtl. Rufunsa/Sambia). Die Magnesiokarbonatite von Chiaracke zeigen zahlreiche „primitive“ Merkmale, die sie von den meisten anderen Karbonatitvorkommen weltweit unterscheiden und die auf eine Herkunft aus einer primäre Mantelschmelze hindeuten.

Der rezente Oldoinyo Lengai-Vulkan in Tansania gilt als weltweit einziges Beispiel für das Auftreten von Natrokarbonatiten bzw. von Natrokarbonatit-Vulkanismus. Der im Rahmen dieser Arbeit untersuchte Sodalith-Ankerit-Baryt-Gang des Cerro Sapo-Komplexes zeigt jedoch in Hinblick auf seine Genese und seine ungewöhnlichen Elementanreicherungen erstaunliche Übereinstimmungen mit diesen exotischen magmatischen Gesteine und kann hypothetisch als eine Art intrusives Äquivalent zu den Natrokarbonatiten interpretiert werden. Dies wäre der erste Hinweis auf Natrokarbonatit-Paläo-Vulkanismus.

## **Literaturverzeichnis**



## Literaturverzeichnis

- Adam J, Green T (2001) Experimental determined partition coefficients for minor and trace elements in peridotite minerals and carbonatitic melt, and their relevance to natural carbonatites. *Eu J Mineral* 13: 815-827
- Ahlfeld F, Wegener R (1931) Über die Herkunft der im Bereich altperuanischer Kulturen gefundenen Schmuckstücke aus Sodalith. *Zeitschrift Ethnologie* 63: 288-296
- Ahlfeld F, Mosebach R (1935) Über Alkaligesteine in der bolivianischen Ostkordillere. *N Jb Mineral Geol Paläont* A69: 388-414
- Ahlfeld F, Muñoz Reyes J (1943) Los minerales de Bolivia. Dirección General de Minas y Petróleo, La Paz
- Ahlfeld F, Schneider-Scherbina A (1964) Los yacimientos de minerales y de hidrocarburos de Bolivia. *Geobol La Paz, Bol.* 5, 355 pp
- Ahlfeld F (1966) Geologische Untersuchungen in der Provinz Ayopaya (Bolivien). *N Jb Mineral Abh* 104: 147-171
- Alcócer I, Amador J, Arequipa P, Argandoña JL, Borja G, Grisseemann C, Medina A, Mylius H-G, Nuñez G, Palenque H, Riera C, Rössling R, Schneider A, Schröder W (1993) Prospección y exploración de metales básicos y preciosos en el departamento de Potosí/Bolivia: Informe final inedito, proyecto GEOBOL-BGR
- Alibert C, Michard A, Albrède F (1983) The transition from alkali-basalts to kimberlites: Isotope and trace element evidence from melilitites. *Contrib Mineral Petrol* 82: 176-186
- Araníbar O (1979) Geología regional de la parte sur de la hoja geológico Padcaya (no. 6628), Dpto. De Tarija. Informe interno GEOBOL, La Paz, 27 pp
- Atherton MP, Petford N (1991) Rifting, insertial volcanism. Batholith formation and crustal growth, Peru. *Terra abstracts* 3: 37-38
- Avila-Salinas W (1989) Fases diastróficas y magmatismo Jurásico-Cretácico en Bolivia. *Bol Serv Geol Bolivia* A4 (1): 47-68
- Avila-Salinas W (1990) Tin-bearing granites from the Cordillera Real, Bolivia: a petrological and geochemical review. In: Kay S, Rapela C (eds) *Plutonism from Antarctica to Alaska*. *Geol Soc Am Spec Paper* 241: 145-159
- Baby P, Colletta B, Zubieta D (1995) Etude géométrique et expérimentale d'un bassin transporté: Exemple du bassin subandin de l'alto Beni (Andes Central). *Bulletin de la Société Géologique de France*, 166: 797-811
- Baby P, Rochat P, Mascle G, Hérail G (1997) Neogene shortening contribution to crustal thickening in the back arc of the Central Andes. *Geology* 25, no. 10: 883-886
- Bahlburg H, Moya CM, Zimmermann U, Bock B, Hervé F (2000) Paleozoic plate tectonic evolution of the western Gondwana margin in northern Chile and northwestern Argentina. *Zeitschrift Angewandte Geologie (ZAG) Sonderheft* 1: 345-354
- Bailey DK (1987) Mantle metasomatism-perspective and prospect. In: Fitton JG, Upton BGJ (eds) *Alkaline igneous rock*. *Geol Soc London Spec Publ* 30: 1-13
- Bailey DK (1989) Carbonate melt from the mantle in the volcanoes of south-east Zambia. *Nature* 388: 415-418

- Bailey DK (1990) Mantle carbonate eruptions: crustal context and implications. *Lithos* 26: 37-42
- Bailey DK (1993) Carbonatite magmas. *J Geol Soc London* 150: 637-651
- Balderrama Zárate BM (2003) Magmatismo mesozoico del complejo alcalino del Cerro Sapo. Tesis de grado, Universidad Major de San Andrés, La Paz
- Bard JP, Botello R, Martinez C, Subieta T (1974) Relations entre tectonique, métamorphisme et mise en place d'un granite éohercynien à deux micas dans la Cordillere Real de Bolivie (massif de Zongo-Yani). *Cahiers OSTROM* 6: 3-18
- Barker DS (1996) Consequences of recycled carbon in carbonatites. *Canad Mineral* 34: 373-388
- Beck S, Zandt G (2002) The nature of orogenic crust in the central Andes. *J Geophys Res* 107 (B10): 7-1 to 7-16
- Bell K, Blenkinsop J (1987) Nd and Sr isotopic compositions of East African carbonatites: implications for mantle heterogeneity. *Geology* 15: 99-102
- Bell K, Dawson JB (1995) Nd and Sr isotope systematics of the active carbonatite volcano, Oldoinyo Lengai. In: Bell K, Keller J (eds) Carbonatite volcanism: Oldoinyo Lengai and the petrogenesis of natrocarbonatites. *IAVCEI Proceedings in Volcanology* 4. Springer-Verlag, Berlin, pp 100-112
- Bell K, Keller J (eds) (1995) Carbonatite volcanism: Oldoinyo Lengai and the petrogenesis of natrocarbonatites. *IAVCEI Proceedings in Volcanology* 4. Springer-Verlag, Berlin
- Bell K, Simonetti A (1996) Carbonatite magmatism and plume activity: implications from the Nd, Pb and Sr isotope systematics of Oldoinyo Lengai. *J Petrol* 37: 1321-1339
- Bell K, Kjarsgaard BA, Simonetti A (1998) Carbonatites – into the twenty-first century. *J Petrol* 39: 1839-1845
- Bell K, Tilton GR (2001) Nd, Pb, Sr compositions of East African carbonatites: evidence for mantle mixing and plume inhomogeneity. *J Petrol* 42: 1927-1945
- Bergman SC (1987) Lamproites and other potassium-rich igneous rocks: A review of their occurrence mineralogy and geochemistry. In: Fitton JG, Upton BG (eds) Alkaline igneous rocks. *Geol Soc London Spec Publ* 30: 95-101
- Bizimis M, Salters VJM, Dawson JB (2003) The brevity of carbonatite sources in the mantle: evidence from Hf isotopes. *Contrib Mineral Petrol* 145: 281-300
- Bökemeier R (1998) Der Goldschatz von Kuntur Wasi. *Geo, Heft* 2/98: 136-137
- Bottinga Y (1968) Calculation of fractionation factors of carbon and oxygen isotopic exchange in the system calcite-carbon dioxide-water. *J Phys Chem* 72: 800-808
- Brey G, Green DH (1977) Systematic study of liquidus phase relations in olivine melilitite + H<sub>2</sub>O + CO<sub>2</sub> at high pressures and petrogenesis of an olivine melilitite magma. *Contrib Mineral Petrol* 61: 141-162
- Brey G (1978) Origin of olivine melilitites- chemical and experimental constraints. *J Volcanol Geotherm Res* 3: 61-88
- Brögger WC (1921) Die Eruptivgesteine des Kristianagebietes. Das Fengebiet in Telemark, Norwegen. *Videnskapsselskapets Sifter, I. Mat-Naturv. Klasse* 1920, No.9

- Canil D, Scarfe CM (1990) Phase relations in peridotite+CO<sub>2</sub> systems to 12 GPa: implications for the origin of kimberlite and carbonate stability in the Earth's mantle. *J Geophys Res* 95: 15805-15816
- Chacko T, Mayeda TK, Clayton RN, Goldsmith JR (1991) Oxygen and carbon isotope fractionation between CO<sub>2</sub> and calcite. *Geochim Cosmochim Acta* 55: 2867-2882
- Choque NM, Ballesteros JL (1994) Carta geológica de Bolivia, hoja 6242 Independencia, Scale 1: 100.000, Publicacion SGB Serie I-CGB-23
- Church AA, Jones A (1995) Silicate-carbonate immiscibility at Oldoinyo Lengai. *J Petrol* 36: 869-889
- Clement CR (1982) A comparative geological study of some major kimberlite pipes in the Northern Cape and Orange Free State. PhD thesis (2 vols.), Univ Cape Town
- Clement CR, Skinner EMW, Scott-Smith BH (1984) Kimberlite re-defined. *J Geol* 32: 223-228
- Clifford TN (1966) Tectono-metallogenic units and metallogenic provinces of Africa. *Earth Planet Sci Lett* 1: 421-434
- Cloos H (1941) Bau und Tätigkeit von Tuffschloten. Untersuchungen an den schwäbischen Vulkanen. *Geol Rundsch* 32: 709-800
- Coira B, Davidson J, Mpodozis C, Ramos V (1982) Tectonic and magmatic evolution of the Andes of northern Argentina and Chile. *Earth Sci Rev* 18: 303-332
- Conde S (2003) Geología de la zona Kenamari – Reconocimiento de cuerpos ígneos mediante el uso de imágenes LANDSAT 5 TM y aplicación de SIG. Tesis de grado, Universidad Mayor de San Andrés, La Paz
- Cooper AF, Gittins J, Tuttle OF (1975) The system Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-CaCO<sub>3</sub> at 1 kilobar and its significance in carbonatite petrogenesis. *Am J Sci* 275: 534-560
- Cordani UG, Sato KS, Teixeira W, Tassinari CGT, Basei MAS (2000) Crustal evolution of the South American Platform. In: Cordani UG, Milani EJ, Thomaz-Filho AT, Campos DA (eds) *Tectonic evolution of South America*: 19-40
- Dalmayrac B, Laubacher G, Maroco R, Martinez C, Tomasi P (1980) La chaîne hercynienne d'Amerique du sud: Structure et evolution d'un orogene intracratonique. *Geolog Rundsch* 69: 1-21
- Dalton JA, Wood BJ (1993) The composition of primary carbonate melts and their evolution through wallrock reaction in the mantle. *Earth Planet Sci Lett* 119: 511-525
- Dalton JA, Presnall DC (1998a) The continuum of primary carbonatitic kimberlitic melt compositions in equilibrium with lherzolite: data from the system CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> at 6 GPa. *J Petrol* 39: 1953-1964
- Dalton JA, Presnall DC (1998b) Carbonatitic melts along the solidus of model lherzolite in the system CaO, MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> from 3 to 7 GPa. *Contr Mineral Petrol* 131: 123-135
- Dalziel IWD (1994) Pacific margins of Laurentia and East Antarctica-Australia as a conjugate rift pair: Evidence and implications for an Eocambrian supercontinent. *Geology* 19: 598-601
- Dalziel IWD (1997) Neoproterozoic-Paleozoic geography and tectonics: Review, hypothesis, environmental speculation. *GSA Bull* 109: 16-42

- Dawson JB (1962) Sodium carbonate lavas from Oldoinyo Lengai, Tanganyika. *Nature* 195: 1075-1076
- Dawson JB (1967) A review of the geology of kimberlite. In: Wyllie PJ (ed) *Ultramafic and related rocks*. Wiley, New York: 241-251
- Dawson JB (1989) Sodium carbonatite extrusions from Oldoinyo Lengai, Tanzania: implications from carbonatite complex genesis. In: Bell K (ed) *Carbonatites-genesis and evolution*. Unwin-Hyman, London, pp 255-277
- Dawson JB, Pinkerton H, Norton GE, Pyle DM, Browning P, Jackson D, Fallick AE (1995) Petrology and geochemistry of Oldoinyo Lengai lavas extruded in November 1988: magma source, ascent and crystallization. In: Bell K, Keller J (eds) *Carbonatite volcanism: Oldoinyo Lengai and the petrogenesis of natrocarbonatites*. IAVCEI Proceedings in Volcanology 4. Springer-Verlag, Berlin, pp 47-70
- Dawson JB (1998) Peralkaline nephelinite - natrocarbonatite relationship at Oldoinyo Lengai, Tanzania. *J Petrol* 39: 2077-2094
- Deines P (1989) Stable isotope variations in carbonatites. In: Bell K (ed) *Carbonatites-genesis and evolution*. Unwin-Hyman, London, pp 301-359
- Deines P, Gold DP (1973) The isotopic composition of carbonatite and kimberlite carbonates and their bearing on the isotopic composition of deep-seated carbon. *Geochim Cosmochim Acta* 37:1709-1733
- Dorbath C, Granet M, Poupinet G, Martinez C (1993) Teleseismic study of the Altiplano and the Eastern Cordillera in northern Bolivia: New constraints on a lithospheric model. *J Geophys Res* 98: 9825-9844
- Dulski P (2001) Reference materials for geochemical studies: New analytical data by ICP-MS and critical discussion of reference values. *Geostandards Newslett* 25: 87-125
- Eggler DH (1978) The effect of CO<sub>2</sub> upon partial melting of peridotite in the system Na<sub>2</sub>O-CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-SiO<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> to 35 kb, with an analysis of melting in a peridotite-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> system. *Am J Sci* 278: 305-343
- Eggler DH, Wendlandt, RF (1979) Experimental studies on the relationship between kimberlite magmas and partial melting of peridotite. In: Boyd FR and Meyer HOA (eds) *Kimberlites, diatremes and diamonds: their geology, petrology and geochemistry*. Washington, American Geophysical Union, pp 330-338
- Evensen NM, Hamilton PJ, O'Nions RK (1978) Rare earth abundances in chondritic meteorites. *Geochim Cosmochim Acta* 42: 1199-1212
- Evernden JF, Kriz S, Cherroni C (1977) Potassium-argon ages of some Bolivian rocks. *Econ Geol* 72: 1042-1061
- Falloon TJ, Green DH (1989) The solidus of carbonated, fertile peridotite. *Earth Planet Sci Lett* 364-370
- Falloon TJ, Green DH (1990) Solidus of carbonated fertile peridotite under fluid saturated conditions. *Geology* 74: 201-216
- Farrar E, Clark AH, Heinrich SM (1990) The age of the Zongo-Yani pluton and the tectonothermal evolution of the Zongo-San Gabán Zone in the Cordillera Real, Bolivia. I. International Symposium on Andean Geodynamics, Grenoble: 171-174

- Fesq HW, Kable EJ, Gurney JJ (1975) Aspects of the geochemistry of kimberlites from the Premier Mine and other South African occurrences, with particular reference to the rare earth elements. *Phys Chem Earth* 9: 686-707
- Forsythe RD, Davidson J, Mpodozis C, Jesinkey C (1993) Lower Paleozoic relative motion of the Arequipa block and Gondwana: Paleomagnetic evidence from Sierra Almeida of northern Chile. *Tectonics* 12: 219-236
- Freestone IC, Hamilton DL (1980) The role of liquid immiscibility in the genesis of carbonatites – an experimental study. *Contrib Mineral Petrol* 73: 105-117
- Frey FA, Green DH, Roy SD (1978) Integrated models and basalt petrogenesis: A study of quartz tholeiites and olivine melilitites from southeastern Australia utilizing geochemical and experimental petrological data. *J Petrol* 29: 1233-1255
- Galliski MA, Viramonte JG (1988) The Cretaceous paleorift in northwestern Argentina: A petrologic approach. *J South Am Earth Sci* 1: 329-342
- Gansser A (1973) Facts and theories on the Andes. *J Geol Soc* 129: 93-131
- Gibson SA, Thompson RN, Leonardos OH, Dickin AP, Mitchell JG (1995) The late Cretaceous impact of the Trindade mantle plume: Evidence from large-volume, mafic, potassic magmatism in SE-Brazil. *J Petrol* 36: 189-222
- Giese P, Reutter KJ, Scheuber E (1999) Parameters controlling the extreme proportions of the Central Andes. *Fourth ISAG, Göttingen/Germany*: 273-77
- Gittins J, Tuttle OF (1964) The system  $\text{CaF}_2\text{-Ca(OH)}_2\text{-CaCO}_3$ . *Am J Sci* 262: 66-75
- Gittins J, Harmer RE (1997) What is ferrocarbonatite? A revised classification. *J African Earth Sci* 1: 159-168
- Gittins J, Jago BC (1998) Differentiation of natrocarbonatite magma at Oldoinyo Lengai volcano, Tanzania. *Min Mag* 62: 759-768
- Green DH, Wallace ME (1988) Mantle metasomatism by ephemeral carbonatite melts. *Nature* 336: 459-462
- Green TH, Adam J, Sie SH (1992) Trace element partitioning between silicat minerals and carbonatite at 25 kbar and application to mantle metasomatism. *Mineral Petrol* 46: 179-184
- Gubbels TL, Isaacks BL, Farrar E (1993) High-level surface, plateau uplift and foreland development, Bolivian Central Andes. *Geology* 21: 695-698
- Halpern M, LaTorre SO (1973) Estudio geocronológico inicial de rocas del noroeste de la República Argentina. *Rev Asoc Geol Arg* 28: 195-205
- Hamilton DL, Bedson P, Esson J (1989) The behaviour of trace elements in the evolution of carbonatites. In: Bell K (ed) *Carbonatite, Genesis and Evolution*. Unwin Hyman, London, pp 405-427
- Hammerschmidt K, Döbel R, Friedrichsen H (1992) Implication of  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  dating of early Tertiary volcanic rocks from the north-Chilean Precordillera. *Tectonophysics* 202: 55-81
- Harker RI, Tuttle OF (1955) Studies in the system  $\text{CaO-MgO-CO}_2$ . Part I: The thermal dissociation of calcite, dolomite and magnesite. *Am J Sci* 253: 209-224
- Harmer RE (1992) The geochemistry of Spitskop and related alkaline intrusions. Ph.D. thesis 287 p., University of Cape Town, Cape Town

- Harmer RE, Gittins J (1997) The origin of dolomitic carbonatites: field and experimental constraints. *J African Earth Sci* 1: 5-28
- Harmer RE, Gittins J (1998) The case of primary, mantle-derived carbonatite magma. *J Petrol* 39: 1895-1903
- Hart SR, Hauri EH, Oschmann LA, Whitehead JA (1992) Mantle plumes and entrainment: Isotopic evidence. *Science* 256: 517-520
- Hawkesworth CJ, Mantovani MSM, Taylor PN, Palacz Z (1986) Evidence from the Parana of south Brazil for a continental contribution to Dupal basalts. *Nature* 322: 356-359
- Hay RL, O'Neil JR (1983) Carbonatite tuffs in the Laetolil beds of Tanzania and the Kaiserstuhl in Germany. *Contrib Mineral Petrol* 82: 403-406
- Heinrich SM, Farrar E, Clark AH, Archibald DA, Parrish RR (1988) Age, uplift and thermal evolution of the Zongo-Yani Pluton, Cordillera Oriental, Bolivia. *EOS* 698, 16: 487
- Helferich GR, Wood BJ (2001) The Earth's mantle. *Nature* 412: 501-507
- Hoefs J (1987) Stable isotope geochemistry. 3<sup>rd</sup> edn Springer, Berlin, Heidelberg New York, 241 pp
- Hornig-Kjarsgaard I (1998) Rare earth elements in sövitic carbonatites and their mineral phases. *J Petrol* 39 : 2105-2121
- Huang WK, Wyllie PJ (1976) Melting relationships in the systems CaO-CO<sub>2</sub> and MgO-CO<sub>2</sub> to 36 kbars. *Geochim Cosmochim Acta* 40: 129-132
- Hyršl J, Petrov A (1998) Gemstones and ornamental stones from Bolivia: a review. *J Gemmology* 26, 1: 41-47
- Imai N, Sakuramachi H, Terashima S, Itoh S, Ando A (1996) Database on internet for Geological Survey of Japan geochemical reference samples. *Geostandards Newsletter* 20: 161-164
- Irving AJ, Wyllie PJ (1975) Subsolidus and melting relationships for calcite, magnesite, and the join CaCO<sub>3</sub>-MgCO<sub>3</sub> at 36 kilobars. *Geochim Cosmochim Acta* 39: 35-53
- Jacobshagen V, Erdtmann B-D, Mertmann D, Müller J, Schwab K, Suarez-Soruco R, Claire Zapata M, Salamanca H, Viramonate J (2000) Geological structure and crustal shortening of the Andes of South Bolivia and Northwest Argentina. *Zeitschrift Angewandte Geologie (ZAG) Sonderheft* 1: 331-336
- Jago BC, Gittins J (1991) The role of fluorine in carbonatite magma evolution. *Nature* 349: 56-58
- Jaillard E, Soler P, Carlier G, Mourier T (1990) Geodynamic evolution of the northern and central Andes during early to middle Mesozoic times: a tethyan model. *J Geol Soc London* 147: 1009-1022
- Jaillard E, Soler P (1996) Cretaceous to Early Paleogene tectonic evolution of the northern Central Andes (0-18°S) and its relations to geodynamics. *Tectonophysics* 259: 41-53
- Jaillard E, Hérail G, Monfret T, Díaz-Martínez E, Baby P, Lavenue A, Dumont JF (2000) Tectonic evolution of the Andes of Ecuador, Peru Bolivia and northwestern Chile. In: Cordani UG, Milani EJ, Thomaz-Filho AT, Campos DA (eds) *Tectonic evolution of South America*, 31<sup>st</sup> Inter Geol Cong, Rio de Janeiro, pp 481-559
- Javoy M (1997) The major volatile elements of the earth: their origin, behaviour, and fate. *Geophys Res Lett* 24: 177-180

- Jones AP, Wyllie PJ (1983) Low temperature glass quenched from a synthetic rare-earth carbonatite: implications for the origin of the Mountain Pass deposit, California. *Econ Geol* 78: 1721-1723
- Jones JH, Walker D, Pickett DA, Murrell MT, Beattie P (1995) Experimental investigations of the partitioning of Nb, Mo, Ba, Ce, Pb, Ra, Th, Pa and U between immiscible carbonate and silicate liquids. *Geochim Cosmochim Acta* 59: 1307-1320
- Keller J, Hoefs J (1995) Stable isotope characteristics of recent natrocarbonatites from Oldoinyo Lengai. In: Bell K, Keller J (eds) *Carbonatite volcanism: Oldoinyo Lengai and the petrogenesis of natrocarbonatites*. IAVCEI Proceedings in Volcanology 4. Springer-Verlag, Berlin, pp 113-123
- Keller J, Spettel B (1995) The trace element composition and petrogenesis of natrocarbonatites. In: Bell K, Keller J (eds) *Carbonatite volcanism: Oldoinyo Lengai and the petrogenesis of natrocarbonatites*. IAVCEI Proceedings in Volcanology 4. Springer-Verlag, Berlin, pp 71-86
- Kennan L, Lamb S, Rundle C (1995) K-Ar dates from the Altiplano and Cordillera Oriental of Bolivia: implications for Cenozoic stratigraphy and tectonics. *J South Am Earth Sci* 8: 163-186
- Keppler H (2003) Water solubility in carbonatite melts. *Am Min* 88: 1822-1824
- King BC (1949) The Napak area of southern Karamoja, Uganda. *Geological Survey of Uganda, Memoir V*, 57
- Kjarsgaard BA, Hamilton DL (1988) Liquid immiscibility and the origin of alkali-poor carbonatites. *Min Mag* 52: 43-55
- Kjarsgaard BA, Hamilton DL (1989) The genesis of carbonatites by immiscibility. In: Bell K (ed) *Carbonatite, Genesis and Evolution*. Unwin Hyman, London, pp 388-404
- Kjarsgaard BA, Hamilton DL, Peterson TD (1995) Peralkaline nephelinite/carbonatite liquid immiscibility: Comparison of phase compositions in experiments and natural lavas from Oldoinyo Lengai. In: Bell K, Keller J (eds) *Carbonatite volcanism: Oldoinyo Lengai and the petrogenesis of natrocarbonatites*. IAVCEI Proceedings in Volcanology 4. Springer-Verlag, Berlin, pp 163-190
- Kley J, Gangui AH, Krüger D (1996) Basement-involved blind thrusting in the eastern Cordillera Oriental, southern Bolivia: evidence from cross-sectional balancing, gravimetric and magnetotelluric data. *Tectonophysics* 259: 171-184
- Kley J, Müller J, Tawackoli S, Jacobshagen V, Mantsoglu E (1997) Pre-andean and andean-age deformation in the Eastern Cordillera of Southern Bolivia. *J South Am Earth Sci* 10: 1-19.
- Kontak DJ, Clark AH, Farrar E, Strong DF (1985) The rift-associated Permo-Triassic magmatism of the Eastern Cordillera: a precursor of the Andean orogeny. In: Pitcher WS (ed) *Magmatism at a plate edge, the Peruvian Andes*, Blackie and Halsted Press, pp 36-44
- Kontak DJ, Clark AH, Farrar E, Archibald DA, Baadsgaard H (1990) Late Paleozoic-early Mesozoic magmatism in the Cordillera de Carabaya, Puno, southeastern Peru: geochronology and petrochemistry. *J South Am Earth Sci* 3: 213-230



- Koster van Groos AF, Wyllie PJ (1966) Liquid immiscibility in the system  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{CO}_2$  at pressures to 1 kilobar. *Am J Sci* 264: 234-255
- Koster van Groos (1990) High-pressure DTA study of the upper three-phase region in the system  $\text{Na}_2\text{CO}_3-\text{H}_2\text{O}$ . *Am Mineral* 75: 667-675
- Krafft M, Keller J (1989) Temperature measurements in carbonatite lavas lakes and flows from Oldoinyo Lengai, Tanzania. *Science* 245: 168-170
- Kramers JD, Smith CB, Lock NP, Harmon RS, Boyd FR (1981) Can kimberlite be generated from an ordinary mantle? *Nature* 291: 53-56
- Le Bas MJ (1977) Carbonatite-nephelinite volcanism. John Wiley, London
- Le Bas MJ, Le Maitre RW, Streckeisen AL, Zanettin B (1986) A chemical classification of volcanic rocks based on the total alkali-silica diagram. *J Petrol* 27: 745-750
- Le Bas MJ (1987) Nephelinites and carbonatites. In: Fitton JG, Upton BGJ (eds) *Alkaline igneous rocks*. *Geol Soc Spec Publ* 30: 53-83
- Le Bas MJ (1989) Nephelinitic and basanitic rocks. *J Petrol* 30: 1299-1312
- Lee WJ, Wyllie PJ (1994) Experimental data bearing on liquid immiscibility, crystal fractionation, and the origin of calciocarbonatites and natrocarbonatites. *Int Geol Rev* 36: 797-819
- Lee WJ, Wyllie PJ (1996) Liquid immiscibility in the join  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8\text{CaCO}_3$  to 2.5 GPa and the origin of calciocarbonatite magmas. *J Petrol* 37: 1125-1152
- Lee WJ, Wyllie PJ (1997) Liquid immiscibility between nephelinite and carbonatite from 2.5 to 1 GPa compared with mantle melt compositions. *Contrib Mineral Petrol* 127: 1-12
- Lee WJ, Huang WL, Wyllie PJ (2000) Melts in the mantle modeled in the system  $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{CO}_2$  at 2.7 GPa. *Contrib Mineral Petrol* 138: 199-213
- Lee WJ, Wyllie PJ (2000) The system  $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{CO}_2$  at 1 GPa, metasomatic wehrlites and primary carbonatite magmas. *Contrib Mineral Petrol* 138: 214-228
- Lehmann B (1978) A Precambrian core sample from the Altiplano/Bolivia. *Geol Rundsch* 67: 270-278
- Lehmann B, Schultz F (1999) Diamanten und Alkaligesteine in den bolivianischen Ostanden. *Zeitschrift Angewandte Geologie* 45: 49-51
- Le Maitre RW, Bateman P, Dudek A, Keller J, Lameyre J, Le Bas MJ, Sabine PA, Schmid R, Sørensen H, Streckeisen A, Woolley AR, Zanettin B (1989) A classification of igneous rocks and glossary of terms: recommendations of the International Union of Geological Sciences Subcommittee on the systematics of igneous rocks. Blackwell Scientific Publications, Oxford, U.K.
- Lima E (2003) Petrología del complejo alcalino de Chieracke. Tesis de grado, Universidad Mayor de San Andrés, La Paz
- Litherland M and co-workers (1986) The geology and mineral resources of the Bolivian Precambrian shield. *Brit Geol Surv Overseas Mem* 9, Keyworth, 153 pp
- Lopez-Murillo RD, Lopez-Pugliesi JM (1995) Estratigrafía del Grupo Tacurú de las Sierras Subandinas. *Revista Técnica de YPFB* 16: 27-36
- Lucassen F, Escayola M, Romer RL, Viramonte J, Koch K, Franz G (2002) Isotopic composition of Late Mesozoic basic and ultrabasic rocks from the Andes (23-32°S) – implications for the Andean mantle. *Contrib Mineral Petrol* 143: 336-349

- Mariano AN (1989) Nature of economic mineralisation in carbonatites and related rocks. In: Bell K (ed) Carbonatite, genesis and evolution. Unwin Hyman, London, pp 149-172
- Matos SR (1990) Los cuerpos de brecha ultramáfica (kimberlita) y los diques de diabasa del area de la Laguna Khoallaqui, Cochabamba, Bolivia. *Rev Tecn YPFB* 11: 259-265
- Matos SR (2000) El hallazgo de la carbonatita Chiaracke en la region de Independencia, Cochabamba: Paper presented at XIII. Congr Geol Bol, La Paz
- McBride SL, Robertson CR, Clark AH, Farrar E (1983) Magmatic and metallogenic episodes in the northern tin belt, Cordillera Real, Bolivia. *Geol Rundsch* 72: 685-713
- McDonough WF, Sun S (1995) The composition of the earth. *Chem Geol* 120: 223-253
- Mégard F, Dalmayrac B, Laubacher G, Maroco R, Martinez C, Paredes J, Tomasi P (1971) La chaîne hercynienne au Pérou et en Bolivie: Premiers résultats. *OSTROM* 3: 5-44
- Mégard F (1978) Étude géologique des Andes du Pérou central. *OSTROM* 86: 310 p
- Mitchell RH (1986) Kimberlites, mineralogy, geochemistry, petrology. Plenum, New York
- Mitchell RH (1989) Aspects of the petrology of kimberlites and lamproites: some definitions and distinctions. In: Ross J (ed) Kimberlites and related rocks, Vol 1. The composition, occurrence, origin and emplacement. *Geol Soc Australia Spec Publ* 14. Blackwell Scientific Publications, Carlton, pp 7-45
- Mitchell RH (1995) Kimberlites, orangeites and related rocks. Plenum Press, New York
- Mitchell RH (1996) Classification of undersaturated and related alkaline rocks. In: Mitchell RH (ed) Undersaturated alkaline rocks: mineralogy, petrogenesis, and economic potential. *Min Soc Can Short Course Series* 24: 1-22
- Mitchell RH (1997) Kimberlites, orangeites, lamproites, melilitites and minettes: a petrographic atlas. Almaz Press, Thunder Bay, Ontario
- Miller H (1991) Abriß der Plattentektonik. Ferdinand Enke Verlag, 149 Seiten
- Moore AE, Erlank AJ (1979) Unusual olivine zoning- Evidence for complex physico-chemical changes during the evolution of olivine melilitite and kimberlite magmas. *Contrib Mineral Petrol* 70: 391-405
- Moore AE (1988) Olivine: a monitor of magma evolutionary paths in kimberlites and olivine melilitites. *Contrib Mineral Petrol* 99: 238-248
- Moore KR, Wood BJ (1998) The transition from carbonate to silicate melts in the CaO-MgO-SiO<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> system. *J Petrol* 39: 1943-1951
- Mpodozis C, Kay SM (1992) Late Paleozoic to Triassic evolution of the Gondwana margin: evidence from Chilean frontal Cordilleran batholiths. *GSA Bulletin* 104: 999-1014
- Naranjo JA, Hervé F, Prieto X, Munizaga F (1984) Actividad cretácica de la falla Atacama al este de Chaneral: milonitización y plutonismo. Universidad de Chile, Departamento de Geología y Geofísica, Comunicaciones 3: 57-66
- Nelson DR, Chivas AR, Chappell BW, McCulloch MT (1988) Geochemical and isotopic systematics in carbonatites and implications for the evolution of ocean-island sources. *Geochim Cosmochim Acta* 52: 1-17
- Nielsen TFD, Solovova IP, Veksler IV (1997) Parental melts of melilitolite and origin of alkaline carbonatite: evidence from crystallized melt inclusions, Gardiner complex. *Contrib Mineral Petrol* 126: 331-344

- Nielsen TFD, Veksler IV (2002) Is natrocarbonatite a cognate fluid condensate?. *Contrib Mineral Petrol* 142: 425-435
- Nielson TFD (1980) The petrology of a melilitolite, melteigite, carbonatite and syenite ring dike system in the Gardiner complex, East Greenland. *Lithos* 13: 181-197
- Noble DC, Silbermann ML, Mégard F, Bowman HR (1978) Comendite (peralkaline rhyolites) in the Mitú Group, central Peru: Evidence of Permian-Triassic crustal extension in the Central Andes. *U.S. Geological Survey Journal Research* 6: 453-457
- Okaya N, Tawackoli S, Giese P (1997) Area-balanced model of the Cenozoic tectonic evolution of the central Andean arc and back-arc (lat 20°-22°S). *Geology* 25, no 4: 376-370
- Olafsson M, Eggler DH (1983) Phase realtions of amphibole-carbonate, and phlogopite-carbonate peridotite: petrologic constrains on the asthenosphere. *Earth Planet Sci Lett* 114: 463-475
- Omarini RH, Salfity JA, Linares E, Viramonte JG, Gorustovich SA (1989) Petrología, geoquímica y edad de un filón lamproítico en el Subgrupo Pirgua (Alemania/Salta). *Rev Inst geol Min* 7 (Universidad Nacional de Jujuy)
- O'Nions RK, Hamilton PJ, Evensen NM (1977) Variations in  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  and  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  ratios in oceanic basalts. *Earth Planet Sci Lett* 34: 13-22
- Oppenheim V (1943) Diamonds in the Northeastern Bolivian Andes. *Econ Geol* 38: 658-661
- Padro-Casas F, Molnar P (1987) Relative motion of the Nazca (Farallon) and South American plates since late Cretaceous times. *Tectonics* 6: 223-248
- Petibon CM, Kjarsgaard BA, Jenner GA, Jackson SE (1998) Phase relationships of a silicate-bearing natrocarbonatite from Oldoinyo Lengai at 20 and 100 MPa. *J Petrol* 39: 2137-2151
- Petrini R, Civetta L, Piccirillo EM, Bellieni G, Comin-Chiaramonti P, Marques LS, Melfi AJ (1987) Mantle heterogeneity and crustal contamination in the genesis of low-Ti continental flood basalts from the Paraná plateau (Brazil): Sr-Nd isotope and geochemical evidence. *J Petrol* 28: 701-726
- Pinkerton H, Norton GE, Dawson JB, Pyle DM (1995) Field observations and measurements of the physical properties of Oldoinyo Lengai alkali carbonatite lavas. In: Bell K, Keller J (eds) *Carbonatite volcanism: Oldoinyo Lengai and the petrogenesis of natrocarbonatites*. IAVCEI Proceedings in Volcanology 4. Springer-Verlag, Berlin, pp 23-36
- Ramos VA (1988) Late Proterozoic-early Paleozoic of South America - a collisional history. *Episodes* 11: 168-174
- Ramos VA, Aleman A (2000) Tectonic evolution of the Andes. In: Cordani UG, Milani EJ, Thomaz-Filho AT, Campos DA (eds) *Tectonic evolution of South America*, 31<sup>st</sup> Int Geol Cong, Rio de Janeiro, pp 635-685
- Ray JS, Ramesh R, Pande K (1999) Carbon isotopes in Kerguelen plume-derived carbonatites: evidence for recycled inorganic carbon. *Earth Planet Sci Lett* 170: 205-214
- Reutter KJ, Scheuber E, Wigger PJ (1994) (eds) *Tectonics of the Southern Central Andes*. Springer, Heidelberg, Germany, 333 pp

- Reyes FC, Salfity JA, Viramonte JG, Gutierrez W (1976) Consideraciones sobre el vulcanismo del Subgrupo Pircua (Cretácico) en el norte argentino. VI. Cong Geol Arg, Bahía Blanca 1: 205-223
- Reynaud C, Jaillard E, Lapierre H, Mamberti M, Mascle GH (1999) Oceanic plateau and island arcs of southwestern Ecuador: their place in the geodynamic evolution of northwestern South America. *Tectonophysics* 307: 235-254
- Ringwood AE, Kesson SE, Hibberson W, Ware N (1992) Origin of kimberlites and related magmas. *Earth Planet Sci Lett* 113: 521-538
- Rochat P, Hérail G, Baby P, Mascle G (1999) Bilan crustal et contrôle de la dynamique érosive et sédimentaire sur les mécanismes de formation de l'Altiplano. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences, Paris*, 328: 198-195
- Rock NMS (1986) The nature and origin of ultramafic lamprophyres, alnöites and allied rocks. *J Petrol* 27: 155-196
- Rosas S, Fontboté L (1997) Vulcanismo de tipo intraplaca en los carbonados del Grupo Pucara (Triásico superior-Jurásico inferior, Perú central) y su relación con el vulcanismo del Grupo Mitu (Permiano superior-Triásico). IX Congreso Peruano de Geología. Sociedad Geológica del Perú, Lima, Vol 1: 393-396
- Rosenbaum JM (1994) Stable isotope exchange between carbon dioxide and calcite at 900°C. *Geochim Cosmochim Acta* 58: 3747-3753
- Rubiolo D, Schwab K, Sureda R, Viramonte JG (1994) Relación petrogenética entre sannaitas y tinguitas en la Comarca de Maiguasi (Departamento Iruya; Provincia de Salta, Argentina). Séptimo Congreso Geológico Chileno 2: 1189-1193
- Rubiolo D (1997) Alkaline rocks in the Central Andes from Argentina and Bolivia: tectonic implications. *Actas VIII Congreso Geológico Chileno, Antofagasta* 3: 1719-1723
- Ryabchikov I, Brey GP, Bulatov KV (1993) Carbonate melts coexisting with mantle peridotites at 50 kbar. *Petrology* 1: 189-194
- Sadowsky GR, Bettencourt JS (1996) Mesoproterozoic tectonic correlations between eastern Laurentia and the western border of the Amazon Craton. *Precambrian Research* 76: 213-227
- Salfity JA, Marquillas RA (1995) Tectonic and sedimentary evolution of the Cretaceous-Eocene Salta-Group Basin, Argentina. In: Salfity JA (ed) *Cretaceous tectonics in the Andes*, pp. 266-315. Earth Evolution Sciences, Fried. Vieweg and Son, Braunschweig, Wiesbaden
- Sanchez A, Watanabe M (1986) Edades radiométricas de Bolivia: Convenio Instituto de Geología Economía UMSA-JICA, La Paz, Bolivia
- Santos RV, Clayton RN (1995) Variations of oxygen and carbon isotopes in carbonatites: A study of Brazilian alkaline complexes. *Geochim Cosmochim Acta* 59: 1339-1352
- Scheele N, Hoefs J (1992) Carbon isotope fractionation between calcite, graphite and CO<sub>2</sub>: An experimental study. *Contrib Mineral Petrol* 112: 35-45
- Scheuber E, Bogdanic T, Jensen A, Reutter KJ (1994) Tectonic development of the north Chilean Andes in relation to plate convergence and magmatism since the Jurassic. In: Reutter KJ, Scheuber E, Wigger PJ (eds) *Tectonics of the Southern Central Andes*. Springer, Heidelberg, Germany, pp 7-22

- Scheuber E, Charrier R, Gonzalez G, Klotz K-J (2000) Crustal evolution of the Southern Central Andes (20°S-26°S) since the Jurassic. *Zeitschrift Angewandte Geologie*, Sonderheft SH1: 323-329
- Schrauder M, Navon O (1993) Solid carbon dioxide in a natural diamond. *Nature* 365: 42-44
- Schultz F, Lehmann B, Tawackoli S, Rössling R, Lima E, Matos-Salinas R, Belyatsky B (2001) Carbonatites in the Ayopaya Alkaline Province, Eastern Cordillera, Bolivia. Extended abstracts, EUG XI Conference European Union of Geosciences Strasbourg, Journal of Conference Vol.6 no.1, pp 491-492
- Schultz F, Lehmann B, Tawackoli S, Rössling R, Matos-Salinas R, Belyatsky B (2002) The Ayopaya alkaline province: carbonatites, kimberlites and nepheline-syenitic rock associations in the Eastern Andes of Bolivia. *Europ J Min* 14: 491-492
- Schultz F, Lehmann B, Tawackoli S, Rössling R, Balderrama B, Conde S, Lima E (2003) La Provincia alcalina de Ayopaya, Andes Orientales, Bolivia. *Revista Tecnica de YPF* 21: 81-89
- Scott-Smith BH (1996) Kimberlites. In: Mitchell RH (ed) Undersaturated alkaline rocks: mineralogy, petrogenesis, and economic potential. *Min Soc Can Short Course Series* 24: 217-242
- Sempere T, Hérail G, Oller J, Bonhomme MG (1990) Late Oligocene-early Miocene major tectonic crisis and related basins in Bolivia. *Geology* 18: 946-949
- Sempere T (1995) Phanerozoic evolution of Bolivia and adjacent regions. In: Tankard AJ, Suarez-Suroco R, Welsink HJ (eds.) *Petroleum basins of South America*, AAPG Memoir 62: 207-230
- Sempere T, Carlier G, Carlotto V, Jacay J (1998) Rifting Pérmico superior-Jurásico medio en la Cordillera Oriental de Perú y Bolivia. XIII Congreso Geológico Boliviano, Potosí 1: 31-38
- Sempere T, Carlier G, Carlotto V, Jacay J, Jiménez N, Rosas S, Soler P, Cárdenas J, Boudesseul N (1999) Late Permian-Early Mesozoic rifts in Peru and Bolivia, and their bearing on Andean-age tectonics. IV International Symposium on Andean Geodynamics, Göttingen: 680-685
- Sempere T, Carlier G, Soler P, Fornari M, Carlotto V, Jacay J, Arispe O, Néraudeau D, Cárdenas J, Rosas S, Jiménez N (2002) Late Permian-Middle Jurassic lithospheric thinning in Peru and Bolivia, and its bearing on Andean-age tectonics. *Tectonophysics* 34: 153-181
- Siebel W, Becchio R, Volker F, Hansen MAF, Viramonte J, Trumbull RB, Haase G, Zimmer M (2000) Trindade and Martín Vaz Islands, South Atlantic: Isotopic (Sr, Nd, Pb) and trace element constraints on plume related magmatism. *J South Am Earth Sci* 13: 79-103
- Skinner EMW (1989) Contrasting Group 1 and Group 2 kimberlite petrology: Towards a genetic model for kimberlites. In: Ross et al. (eds) *Kimberlites and related rocks*. Fourth Int Kim Conf. Geol Soc Australia Spec Publ 1: 528-544
- Smith CB (1983) Pb, Sr and Nd isotopic evidence of southern African Cretaceous kimberlites. *Nature* 304: 51-54

- Smith CB, Gurney JJ, Skinner EMW, Clement CR, Ebrahim N (1985) Geochemical character of southern African kimberlites: A new approach based on isotopic constraints. *Trans Geol Soc Afr* 88: 267-280
- Steiger RH, Jäger E (1977) Subcommission on geochronology: Convention on the use of decay constants in geo- and cosmochemistry. *Earth Planet Sci Lett* 36: 359-362
- Stoppa F, Woolley AR (1997) The Italian carbonatites: field occurrence, petrology, and regional significance. *Mineral Petrol* 59: 43-67
- Streckeisen A (1978) IUGS Subcommission on the systematics of igneous rocks. Classification and nomenclature of volcanic rocks, lamprophyres, carbonatites and melilitite rocks. Recommendations and suggestions. *N Jhb Min Abh* 143: 1-14
- Sun S-s, McDonough WF (1989) Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: implications for mantle composition and processes. In Saunders AD, Norry MJ (eds) *Magmatism in the ocean basins*. *Geol Soc Spec Publ* 42: 313-345
- Suwa K, Oana S, Wada H, Osaki S (1975) Isotope geochemistry and petrology of African carbonatites. *Phys Chem Earth* 9: 735-745
- Sweeney RJ, Green DH, Sie SH (1992) Trace and minor element partitioning between garnet and amphibole and carbonatite melt. *Earth Planet Sci Lett* 113: 1-14
- Sweeney RJ (1994) Carbonatite melt compositions in the earth's mantle. *Earth Planet Sci Lett* 128: 259-270
- Sweeney RJ, Falloon TJ, Green DH (1995) Experimental constraints on the possible mantle origin of natrocarbonatite. In: Bell K, Keller J (eds) *Carbonatite volcanism: Oldoinyo Lengai and the petrogenesis of natrocarbonatites*, Springer-Verlag, Heidelberg, pp 191-208
- Tassinari CCG, Macambira MJB (1999) Geochronical provinces of the amazonian Craton. *Episodes* 22: 174-182
- Tawackoli S (1997) Andine Entwicklung der Ostkordillere in der Region Tupiza (Südbolivien). PhD-thesis, Freie Universität Berlin, 116 pp
- Tawackoli S, Rössling R, Lehmann B, Schultz F, Claure-Zapata M, Balderrama B (1999) Mesozoic magmatism in Bolivia and its significance for the evolution of the Bolivian Orocline. Extended Abstracts, IV International Symposium on Andean Geodynamics, Göttingen, Germany: 733-740
- Tawackoli S, Schultz F, Lehmann B, Lima E, Rössling R (2002) Probabilidad de ocurrencia de diamantes en los Andes Bolivianos discutido en base de un estudio petrológico y geoquímico de la provincia alcalina de Ayopaya – Bolivia. XV Congr Boliv, Ext abstr: 194-198
- Thibault Y, Edgar AD, Lloyd FE (1992) Experimental investigations of melts from a carbonated phlogopite lherzolite: implications for metasomatism in the continental lithosphere. *Am Mineral* 77: 784-794
- Thompson RN, Smith PM, Gibson SA, Matthey DP, Dickin AP (2002) Ankerite carbonatite from Swartbooisdrif, Namibia: the first evidence for magmatic ferrocarbonatite. *Contrib Mineral Petrol* 143: 377-395
- Tistl M (1985) Die Goldlagerstätten der nördlichen Cordillera Real/Bolivien und ihr geologischer Rahmen. *Berliner Geowissen Abh* A65: 1-102

- Tompkins LA, Gonzaga GM (1989) Diamonds in Brazil and a proposed model for the origin and distribution of diamonds in the Coromandel region, Minas Gerais, Brazil. *Econ Geol* 84: 591-602
- Tosdal RM (1996) The Amazonian-Laurentian connection as viewed from the Middle Proterozoic rocks in the central Andes, western Bolivia and northern Chile. *Tectonics* 15 No.4: 827-842
- Valencio DA, Giudice A, Mendiá JE, Oliver GJ (1976) Paleomagnetismo y edades K-Ar del subgrupo Pirgua, Provincia de Salta, República Argentina. 6 Congr Geol Arg, Bahía Blanca 1: 527-542
- Veksler IV, Petibon C, Jenner GA, Dorfman AM, Dingwell DB (1998) Trace element partitioning in immiscible silicate-carbonate liquid systems: an initial experimental study using a centrifuge autoclave. *J Petrol* 39: 2095-2104
- Veksler IV, Keppler H (2000) Partitioning of Mg, Ca, and Na between carbonatitic melt and hydrous fluid at 0.1-0.2 GPa. *Contrib Mineral Petrol* 138: 27-34
- Viramonte JG, Kay SM, Becchio R, Escayola M, Novitski I (1999) Cretaceous rift related magmatism in the central-western Andes of South America. *J South Am Earth Sci* 12: 109-121
- von Eckermann H (1928) Dikes belonging to the Alnö-formation in the cuttings of the East coast railway. *Boletín Geologiska Foreningens i Stockholm Forhandlingar*.
- Wagner PA (1914) The diamond fields of South Africa. *Transvaal Leader*, Johannesburg, South Africa
- Wagner PA (1928) The evidence of the kimberlite pipes on the constitution of the outer part of the Earth. *S Afr J Sci* 25: 127-148
- Wall F, Mariano AN (1996) Rare earth minerals in carbonatites: a discussion centred on the Kangankunde carbonatite, Malawi. In: Jones AP, Wall F, Williams CT (eds) *Rare earth minerals*. Mineral Soc Series 7, pp 193-222
- Wallace ME, Green DH (1988) An experimental determination of primary carbonatite magma composition. *Nature* 335: 343-346
- Wasteneys HA, Clark AH, Farrar E, Langridge RJ (1995) Grenvillian granulite facies metamorphism in the Arequipa Massif, Peru: a Laurentia-Gondwana link. *Earth Planet Sci Lett* 132: 63-73
- Watson EB, Brenan JM (1987) Fluids in the lithosphere: 1. Experimentally-determined wetting characteristics of CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O fluids and their implications for fluid transport, host-rock physical properties, and fluid inclusion formation. *Earth Planet Sci Lett* 85: 497-515
- Watson EB, Brenan JM, Baker DR (1990) Distribution of fluids in the continental lithospheric mantle. In: Menzies MA (ed) *Continental mantle*. Clarendon Press. Oxford, pp 111-125
- White WM, Hofmann AW (1982) Sr and Nd isotope geochemistry of oceanic basalts and mantle evolution. *Nature* 296: 821-825
- Wilson M (1989) *Igneous petrogenesis*. Chapman & Hall, London, 466 pp



- Wörner G, Lezaun J, Beck A, Heber V, Lucassen F, Zinngrebe E, Rössling R, Wilke HG (2000) Precambrian and Early Paleozoic evolution of the Andean basement at Belen (northern Chile) and Cerro Uyarani (western Bolivia Altiplano). *J South Am Earth Sci* 13: 717-737
- Woolley AR, Kempe DRC (1989) Carbonatites: nomenclature, average chemical composition and element distribution. In: Bell K (ed) *Carbonatite, Genesis and Evolution*. Unwin Hyman, London, pp 1-14
- Woolley AR (1989) The spatial and temporal distribution of carbonatites. In: Bell K (ed) *Carbonatite, Genesis and Evolution*. Unwin Hyman, London, pp 15-37
- Woolley AR, Bergman SC, Edgar AD, Le Bas MJ, Mitchell RH, Rock NMS, Scott-Smith BH (1996) Classification of lamprophyres, lamproites, kimberlites, and the kalsilitic, melilititic, and leucitic rocks. *Can Mineral* 34: 173-186
- Wyllie PJ, Tuttle OF (1960) The system  $\text{CaO-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$  and the origin of carbonatites. *J Petrol* 1: 1-46
- Wyllie PJ, Huang WL (1976) Carbonation and melting reactions in the system  $\text{CaO-MgO-SiO}_2\text{-CO}_2$  at mantle pressures with geophysical and petrological applications. *Contrib Mineral Petrol* 54: 79-107
- Wyllie PJ, Lee W-J (1998a) Kimberlites, carbonatites, peridotites and silicate-carbonate liquid immiscibility explained in parts of the system  $\text{CaO-(Na}_2\text{O+K}_2\text{O)-(MgO+FeO)-(SiO}_2\text{+Al}_2\text{O}_3\text{)-CO}_2$ . Seventh International Kimberlite Conference, Extended Abstracts, Cape Town, South Africa, pp 923-932
- Wyllie PJ, Lee W-J (1998b) Model system controls and conditions for formation of magnesiocarbonatite and calciocarbonatite magmas from the mantle. *J Petrol* 39: 1885-1893
- Yaxley GM, Crawford AJ, Green DH (1991) Evidence for carbonatite metasomatism in spinel peridotite xenoliths from western Victoria, Australia. *Earth Planet Sci Lett* 107: 305-317
- Zindler A, Hart SR (1986) Chemical dynamics. *Annual Rev Earth Planet Sci* 14: 496-571

## **Anhang A**

### **Probenliste**



## Probenliste

Probe	Gesteinstyp	Lokalität	Koordinaten UTM	Höhe ü.NN
I1	Kimberlit, karbonatisiert	Nördlich Walliquiani	19 7 34190/81 13804	2880 m
I2	Alkali-Lamprophyr, karbonatisiert	Rio Khor-Mayu, Bachgeröll	19 7 27862/81 02463	2810 m
I3	Ferrokarbonatit, rekristallisiert	Laguna Khoallaqui, 1. Diatrem	19 7 27220/81 17271	4100 m
I5	Ferrokarbonatit, Nebengesteinseinschl.	Laguna Khoallaqui, 1. Diatrem	19 7 27260/81 17525	4140 m
I6a-M-1	Melilithit-Nephelinit-Brekzie, Matrix	Laguna Khoallaqui, 1. Diatrem	19 7 27106/81 17200	4080 m
I6c-M-1	Melilithit-Nephelinit-Brekzie, Matrix	Laguna Khoallaqui, 1. Diatrem	19 7 27106/81 17200	4080 m
I6e-M-1	Melilithit-Nephelinit-Brekzie, Matrix	Laguna Khoallaqui, 1. Diatrem	19 7 27106/81 17200	4080 m
I6g-M-1	Melilithit-Nephelinit-Brekzie, Matrix	Laguna Khoallaqui, 1. Diatrem	19 7 27106/81 17200	4080 m
I6h-M-1	Melilithit-Nephelinit-Brekzie, Matrix	Laguna Khoallaqui, 1. Diatrem	19 7 27106/81 17200	4080 m
I6i-M-1	Melilithit-Nephelinit-Brekzie, Matrix	Laguna Khoallaqui, 1. Diatrem	19 7 27106/81 17200	4080 m
I8	Alkali-Lamprophyr, chloritisiert	Fahrweg nach Santa Rosa, Gang	19 7 33310/81 09973	3180 m
I10	Nephelinit, feink., dkl.-grau, porphyr.	Fahrweg nach Santa Rosa, Gang	19 7 35850/81 17372	3210 m
I11b	Alkali-Lamprophyr, karbonatisiert	Fahrweg nach Santa Rosa, Gang	19 7 36800/81 06705	3225 m
I16	Camptonit, dkl.-braun, porphyr.	Rio Khor-Mayu, Bachgeröll	19 7 27863/81 24633	2810 m
I19	Camptonit, dkl.-braun, porphyr.	Rio Khor-Mayu, Bachgeröll	19 7 27865/81 24635	2810 m
I22	Ferrokarbonatit, assoz. Sodalith/Baryt	Gipfelgrat Cerro Sapo	19 7 25259/81 23191	4110 m
I23	Ferrokarbonatit, assoz. Sodalith/Baryt	Gipfelgrat Cerro Sapo	19 7 25259/81 23191	4110 m
I25	Silicokarbonatit, Phlogopiteinsprengl.	Gipfelgrat Cerro Sapo	19 7 24595/81 23403	4060 m
I28	Nephelin-Syenit, feink., dkl.-grau	Cerro Sapo Komplex	19 7 25155/81 24083	3690 m
I29	Ijololith, mittelk., dkl.-grau, porphyr.	Cerro Sapo Komplex	19 7 25155/81 24083	3690 m
I30	Foyait, grobk., mittelgrau, Sodalith-reich	Cerro Sapo Komplex	19 7 25050/81 24315	3580 m
I31	Nephelin-Syenit, mittelk., hellgrau	Cerro Sapo Komplex, Alter Abbau	19 7 25261/81 24258	3550 m
I32	Silicokarbonatit, chlorit. Phlogopit	Südl. Sodalithmine	19 7 25567/81 22802	3910 m
I34	Hornblendesyenit, mittelk., hellgrau	Rio Cupini, Bachgeröll	19 7 26155/81 27943	2570 m
I35	Hornblendesyenit, mittelk., hellgrau	Rio Cupini, Bachgeröll	19 7 26155/81 27943	2570 m
I36	Nephelinit, feink., dkl.-grau, porphyr.	Rio Cupini, Bachgeröll	19 7 26155/81 27943	2570 m
I38	Calciokarbonatit-Brekzie	Rio Khor-Mayu, Bachgeröll	19 7 27863/81 24363	2690 m
I39	Ijololith, grobk., dkl.-grau, mit Biotit	Rio Khor-Mayu, Bachgeröll	19 7 27864/81 24363	2690 m
I40	Calciokarbonatit, weiß, Lagentextur	Rio Khor-Mayu, Bachgeröll	19 7 27150/81 26801	3690 m
I43	Foyait, mittelk., mittelgrau, viel Sodalith	Cerro Sapo Komplex, Alter Abbau	19 7 25264/81 24256	3550 m
I44	Foyait, trachyt. Gefüge, viel Sodalith	Cerro Sapo Komplex, Fahrweg	19 7 25803/81 24663	3420 m
I46	Theralith-Lagergang, dkl.-grau	Fahrweg, Morochata	19 7 54030/80 94753	3400 m
I47	Nephelinit, dkl.-grau, Hyacinth-Einspr.	Fahrweg, Morochata	19 7 54030/80 94753	3400 m
I52a	Silicokarbonatit, Phlogopiteinsprengl.	Südl. Sodalithmine	19 7 25637/81 23518	3930 m
I52b	Silicokarbonatit, Phlogopiteinsprengl.	Südl. Sodalithmine	19 7 25637/81 23518	3930 m
I53a	Calciokarbonatit, weiß, Lagentextur	Rio Khor-Mayu, Bachgeröll	19 7 26273/81 25757	2774 m
I53b	Silicokarbonatit, rostbraun	Rio Khor-Mayu, Bachgeröll	19 7 26273/81 25757	2774 m
I55	Nephelinit, feink., grüngrau, Ol.-Einspr.	Rio Khor-Mayu, Bachgeröll	19 7 26275/81 25760	2770 m
I58	Nephelinit, feink., Xenolith-reich	Rio Khor-Mayu, Bachgeröll	19 7 26275/81 25760	2770 m
I59	Melilithit, grau-grün, porphyr.	Rio Khor-Mayu, Bachgeröll	19 7 26280/81 25763	2765 m
I62	Calciokarbonatit, grobk., weiß	Rio Khor-Mayu, Bachgeröll	19 7 26390/81 25931	2669 m
I69	Alkali-Basalt, dkl.-grau, porphyr.	2. Laguna Khoallaqui Diatrem	19 7 27775/81 17500	4210 m
I70a	Ferrokarbonatit-Linse, rostrot	2. Laguna Khoallaqui Diatrem	19 7 27937/81 17842	4150 m
I70e	Melilithit, grau-grün, Ol-Megakristall	2. Laguna Khoallaqui Diatrem	19 7 27937/81 17842	4140 m
I71	Tephritischer Phonolit, grobk., grau	2. Laguna Khoallaqui Diatrem	19 7 28180/81 18008	4260 m
I74	Magnesiokarbonatit, grobk., graubraun	Chiaracke, Talflanke, Südrand	19 7 26392/81 18135	3830 m

Probe	Gesteinstyp	Lokalität	Koordinaten UTM	Höhe ü.NN
I77	Magnesiokarbonatit, mittelk., weißbraun	Chiaracke, Talflanke, Südrand	19 7 27294/81 18395	4180 m
I78	Magnesiokarbonatit, grobk., graubraun	Chiaracke, Ostrand	19 7 27294/81 18395	4180 m
I79	Magnesiokarbonatit, grobk., gelbgrau	Chiaracke, Gipfel, Zentralteil	19 7 27583/81 18134	4160 m
I80	Magnesiokarbonatit, Fluorit-Bastnäsit-r.	Chiaracke, Gipfel, Zentral	19 7 26501/81 19393	4150 m
I81	Magnesiokarbonatit, Fluorit-Bastnäsit-r.	Chiaracke, Weststrand	19 7 26452/81 19385	4140 m
I82	Magnesiokarbonatit, rekristallisiert	Chiaracke, Gipfel, Südteil	19 7 26478/81 18528	4120 m
I83	Ferrokarbonatit, mit Manganoxid	Chiaracke, Gipfel, Südteil	19 7 26375/81 18491	4110 m
I89	Basanit, dkl.-grau, Ol.-Phänokristalle	Cerro Acutani, Fahrweg Buena Vista	19 7 37309/81 04391	3596 m
I91	Syenit-Gang, mittelgrau, chloritisiert	Cerro Acutani, Gipfel	19 7 38732/81 04864	4072 m
I92	Theralith-Lagergang ("Teschenit")	Cerro Acutani, NW-Flanke	19 7 37884/81 04664	3800 m
I94	Tephrit, Bachgeröll, graubaun, porphyr.	Rio Walliquianai, N. Independencia	19 7 34190/81 13804	2880 m
I99	Melilithit, dkl.-braun, porphyr.	2. Laguna Khoallaqui Diatrem	19 7 27937/81 17842	4200 m
I101a	Melilithit-Brekzie, karbonatreiche Matrix	Laguna Khoallaqui, 1. Diatrem	19 7 27106/81 17200	4080 m
I101b	Phlogopit-Karbonat-Brekzie	Laguna Khoallaqui, 1. Diatrem	19 7 27106/81 17200	4080 m
I101c	Nephelinit-Brekzie (Matrix), dkl.-grün	Laguna Khoallaqui, 1. Diatrem	19 7 27106/81 17200	4080 m
I104	Syenit-Lagergang, porphyrtartig, grau	Cerro Acutani, Nordseite, Steinbruch	19 7 38313/81 04615	3900 m
I105	Nephelinit, dkl.-grau, Ol.-Einsprengl.	Cerro Acutani, östl. Gipfel	19 7 38813/81 05403	3830 m
I107b	Theralith-Lagergang ("Teschenit")	Cerro Acutani, NE-Gipfelgrat	19 7 38815/81 06378	3640 m
I111b	Alnöt. Melilithit, porphyr. (Kpx, Ol)	Rio Khor-Mayu, Bachgeröll	19 7 26921/81 27622	2350 m
I112	Alnöt. Melilithit, porphyr. (Kpx, Ol)	Rio Khor-Mayu, Bachgeröll	19 7 26921/81 27622	2350 m
I113	Nephelinit, dkl.-grau, Ol.-Xenokristalle	Rio Khor-Mayu, S Pocanche	19 7 27342/81 26989	2650 m
I115	Nephelinit, dkl.-grau, Ol.-Xenokristalle	Charake, SE der Sodalithmine	19 7 25839/81 20765	3815 m
I116	Basanit, schwarzgrau, Ol. Einsprengl.	Charake-Tal	19 7 28539/81 20765	3825 m
I117	Nephelinit, dkl.-grau, Ol.-Xenokristalle	Rio Campanami, Bachgeröll	19 7 28353/81 21629	3490 m
I119	Olivin-Melilithit, mittelgrau	Rio Khor-Mayu, Bachgeröll	19 7 26319/81 25801	2770 m
I120	Phonolith, feink., grüngrau	Rio Khor-Mayu, Bachgeröll	19 7 26319/81 25801	2770 m
I123	Ferrokarbonatit, dkl.-braun, verwittert	Cerro Sapo Gipfelgrat	19 7 23877/81 23862	4100 m
I124	Foyait, mittelk., sodalithführend	Cerro San Cristóbal Komplex	19 7 22968/81 26894	3880 m
I126	Foyait, grobk., sodalithführend	Cerro San Cristóbal Komplex	19 7 23007/81 27280	3925 m
I127	Nephelin-Syenit, mittelk., Pyroxenkrist.	Cerro San Cristóbal Komplex, zentral	19 7 23158/81 27050	3900 m
I127b	Karbonatitkörper, grobk. Calcit-Leisten	SW Cerro San Cristóbal	19 7 22768/81 26274	3765 m
I129	Tephrit, grobk., grüngrau, rötl. Ol.	Cerro Cusceño	19 7 28514/81 21443	3505 m
I130	Melilith-Nephelinit-Brekzie, dkl.-grau	Cerro Cusceño	19 7 28514/81 21443	3505 m
I132	Melilith-Nephelinit-Brekzie, Ol.-Krist.	Cerro Cusceño	19 7 28801/81 21008	3750 m
I133	Nephelinit, dkl.-grau, Ol.-Mikrokrist.	Fahrweg, N Morochata	19 7 54931/80 92988	3395 m
I134b	Tephriphonolit, dkl.-grau, Ol.-Mikrokrist.	Fahrweg, N Morochata	19 7 54325/80 93462	3410 m
I136	Melilithit, bräunl. Melilith-Phänokrist.	Fahrweg, N Morochata	19 7 53977/80 93613	3400 m
AY11	Sodalith-Ankerit, Bohrkern	Sodalith-Mine, Abbau	19 7 25359/81 24735	3550 m
AY12	Sodalith-Ankerit, Bohrkern	Sodalith-Mine, Abbau	19 7 25359/81 24735	3550 m
AY22	Kimberlit-Gang, stark karbonatisiert	Sodalith-Mine, Abbau	19 7 34190/81 13804	2880 m
AY23	Karbonatitgang, feink., weißgrau	Sodalith-Mine, Abbau	19 7 25502/81 24239	3580 m
AY24	Hydrotherm. überprägter So.-An.-Gang	Sodalith-Mine, Abbau	19 7 25359/81 24735	3550 m
AY25	Sodalith-Linse, granular-gleichkörnig	Sodalith-Mine, Abbau	19 7 25359/81 24735	3550 m
AY77	Karbonat-Phlogopit-Brekzie	Chiaracke Komplex, Brekzie	19 7 26934/81 19359	4200 m
AY80	Karbonat-Phlogopit-Brekzie	Chiaracke Komplex, Brekzie	19 7 27003/81 19459	4220 m

## **Anhang B**

### **Geochemische Daten**



Tab. 4.2	Cerro Sapo										Methode
	Nephelin-syenitischer Intrusivstock										
	I28	I31	I30	I43	I44	I29	I39	AY25	I16	I19	
Gew. %	Ne-Syen.	Ne-Syen.	Foyait	Foyait	Foyait	Ijolith	Ijolith	Sodalith	Campt.	Campt.	
SiO <sub>2</sub>	46.6	50.5	53.2	53.9	52.9	43.6	44.1	37.0	36.3	37.5	RFA
TiO <sub>2</sub>	1.36	1.04	0.75	0.36	0.42	2.40	2.10	0.07	2.80	2.36	RFA
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19.2	19.5	21.2	23.1	20.7	15.1	14.6	31.6	12.3	12.8	RFA
ΣFe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8.26	6.23	4.32	2.97	3.86	10.4	11.2	0.28	10.5	10.7	RFA
MnO	0.24	0.18	0.14	0.08	0.20	0.19	0.19	0.02	0.22	0.24	RFA
MgO	2.70	1.74	0.54	0.26	0.22	6.50	8.24	0.07	7.90	7.88	RFA
CaO	5.31	4.51	2.64	1.40	1.80	9.92	10.1	0.33	12.0	12.2	RFA
Na <sub>2</sub> O	8.74	8.40	9.17	9.24	9.00	5.83	4.86	24.4	3.04	2.71	RFA
K <sub>2</sub> O	4.49	4.83	5.70	5.80	5.56	3.49	2.45	0.44	3.23	3.74	RFA
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.49	0.24	0.12	0.09	0.06	0.71	0.46	0.04	1.05	0.97	RFA
Cl	0.280	0.413	0.340	0.678	0.956	0.176	0.125	4.55	0.012	0.001	RFA
F	0.120	0.070	0.035	0.022	0.056	0.112	0.039	*<0.05	0.080	0.165	Dest. /*RFA
LOI	1.44	1.39	1.29	1.60	2.29	0.99	0.86	1.02	9.28	8.22	
Total	99.2	99.0	99.4	99.5	98.0	99.4	99.3	99.8	98.7	99.5	
Sc ppm	5	6	4	<2	<2	19	19	<2	18	17	RFA
Cr	57	39	<3	9	7	219	328	7	224	174	RFA
Co	20	22	4	5	10	38	51	<3	54	48	RFA
Ni	30	16	<3	<3	<3	109	158	<3	131	114	RFA
Cu	15	17	14	17	15	57	52	35	71	<10	RFA
Zn	195	131	76	95	106	122	115	287	268	241	RFA
Br	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	300	n.a.	n.a.	INAA
Rb	198	148	203	172	200	122	97	6	141	168	RFA
Sr	1306	1866	1519	1855	874	1219	833	812	986	1494	RFA
Y	40	36	19	8	47	33	24	19	30	50	RFA
Zr	493	303	304	188	457	249	271	<3	303	359	RFA
Nb	270	190	183	99	218	171	124	30	174	192	RFA
Mo	14	12	2	5	81	18	12	5	10	10	RFA
Cs	14	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	12	11	RFA
Ba	1631	1598	1486	1380	610	1222	920	4426	1884	777	RFA
La	108	*116	28.8	*62	*199	*134	67.2	*68	90.0	122	ICP-MS/ *RFA
Ce	181	*188	59.3	*92	*255	*165	123	*140	183	224	
Pr	16.5	n.a.	6.73	n.a.	n.a.	n.a.	13.3	n.a.	20.9	23.7	
Nd	52.7	n.a.	24.5	n.a.	n.a.	n.a.	48.3	n.a.	78.4	84.2	
Sm	8.36	n.a.	4.34	n.a.	n.a.	n.a.	8.57	n.a.	13.3	13.5	
Eu	2.40	n.a.	1.27	n.a.	n.a.	n.a.	2.52	n.a.	3.95	4.00	
Gd	7.20	n.a.	3.69	n.a.	n.a.	n.a.	7.52	n.a.	11.0	11.5	
Tb	1.10	n.a.	0.56	n.a.	n.a.	n.a.	1.02	n.a.	1.38	1.56	
Dy	6.50	n.a.	3.13	n.a.	n.a.	n.a.	5.54	n.a.	6.93	8.37	
Ho	1.24	n.a.	0.57	n.a.	n.a.	n.a.	0.97	n.a.	1.16	1.55	
Er	3.81	n.a.	1.71	n.a.	n.a.	n.a.	2.60	n.a.	2.97	4.30	
Tm	0.54	n.a.	0.25	n.a.	n.a.	n.a.	0.34	n.a.	0.38	0.57	
Yb	3.65	n.a.	1.79	n.a.	n.a.	n.a.	2.16	n.a.	2.27	3.50	
Lu	0.54	n.a.	0.30	n.a.	n.a.	n.a.	0.31	n.a.	0.34	0.53	
Hf	<5	<5	<5	6	7	7	<5	<5	7	<5	RFA
Ta	<5	11	5	<5	14	5	9	<5	7	9	RFA
W	17	5	4	7	15	<3	14	<5	17	19	RFA
Pb	14	10	25	23	39	<4	<4	58	43	5	RFA
Th	19	5	<5	7	48	7	11	96	13	20	RFA
U	28	9	6	9	23	8	8	<3	7	8	RFA
(Na+K)/Al	1.00	0.99	1.03	0.95	1.03	0.90	0.73	1.10	0.76	0.76	
K2O/Na2O	0.51	0.58	0.62	0.63	0.62	0.60	0.50	0.02	1.10	1.40	
La/Ybn	20.0		10.5				21.0		26.8	23.5	
Zr/Hf				31.3	65.3	35.6			43.3		
Y/Ho	33.3		33.3				24.7		25.0	31.3	

n.a.= nicht analysiert, &lt; = unter Nachweisgrenze



Tab. 4.3	Cerro Sapo							Methode
	Karbonatitfischer Intrusivkörper							
	Calciokarbonatit			Karbonatitgänge	Silico-Karb.	Karb.-Brek.		
Gew. %	I40	I53a	I62	I123	I25	I53b	I38	
SiO <sub>2</sub>	0.30	2.16	1.25	6.44	31.1	24.7	26.4	RFA
TiO <sub>2</sub>	0.042	0.143	0.016	0.663	3.69	1.66	2.01	RFA
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.10	0.13	<0.05	1.84	9.07	7.40	7.15	RFA
ΣFe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.41	4.22	3.52	14.6	7.65	9.46	12.4	RFA
MnO	0.92	0.81	0.23	2.02	0.36	0.80	0.49	RFA
MgO	0.71	1.13	0.25	6.18	5.53	6.51	9.12	RFA
CaO	48.3	47.1	51.1	23.2	13.5	18.2	16.8	RFA
Na <sub>2</sub> O	0.11	0.65	0.20	0.14	0.23	0.60	1.43	RFA
K <sub>2</sub> O	0.03	0.06	0.08	1.39	6.99	5.26	5.60	RFA
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1.30	0.33	3.22	0.07	1.94	0.63	0.92	RFA
Cl	0.009	0.017	0.016	0.016	0.004	0.017	n.a.	RFA
F	0.133	0.140	0.317	0.269	0.180	0.129	n.a.	Dest.
CO <sub>2</sub>	41.0	40.7	38.3	32.9	17.6	21.9	14.3	Color. Titr.
SO <sub>3</sub>	0.28	1.86	2.68	2.26	0.12	1.33	0.57	RFA
Total	96.6	99.4	101.2	92.0	97.9	98.6	97.1	
Sc ppm	4.7	4.6	1.7	*9	*30	7.0	16.2	ICP-MS/*RFA
V	32	183	217	144	161	108	505	RFA
Cr	<3	18	13	148	478	190	316	RFA
Co	7	8	12	25	48	28	24	RFA
Ni	<3	4	2	82	114	87	147	RFA
Cu	<10	2	11	147	102	31	17	RFA
Zn	27	262	43	18300	591	424	447	RFA
Ga	<2	9	<2	5	19	11	9	RFA
As	*11	17	<2	33	*7	11	<2	*RFA/INAA
Br	n.a.	<1	<1	n.a.	n.a.	<1	<1	INAA
Rb	<2	12	16	51	108	98	377	RFA
Sr	14500	19750	16640	31810	1902	5320	3625	RFA
Y	201	171	36	632	99	115	32	RFA
Zr	439	489	367	1050	60	424	158	RFA
Nb	2025	1743	37	298	519	579	645	RFA
Mo	<5	<5	<5	<5	102	<5	<5	RFA
Sn	<2	<2	<2	6	<2	<2	<2	RFA
Cs	10	16	<5	21	<5	16	19	RFA
Ba	8750	5410	1100	14870	1655	2185	1516	RFA
La	1350	1220	224	1871	127	464	151	ICP-MS
Ce	2310	1847	331	3426	257	884	268	
Pr	218	187	32.4	414	33	94.6	29.2	
Nd	741	640	93.6	2134	127	309	93.6	
Sm	114	88.8	11.7	2184	63.5	45.0	12.6	
Eu	33.4	26.7	3.20	712	24.5	13.8	3.60	
Gd	93.1	62.8	8.30	1574	68.8	36.9	8.84	
Tb	11.3	7.06	0.94	97.0	7.24	4.82	1.08	
Dy	49.1	33.0	4.43	219	28.6	24.0	5.43	
Ho	7.70	5.09	0.82	16.4	3.58	4.05	1.00	
Er	19.6	12.2	2.19	14.5	6.68	9.53	2.54	
Tm	2.35	1.38	0.32	1.00	0.73	1.10	0.37	
Yb	14.2	7.65	1.91	3.50	4.08	5.40	2.21	
Lu	1.99	1.02	0.30	-	0.64	0.69	0.31	
Hf	*<5	<0.5	<0.5	*<5	*<5	<0.5	3.7	*RFA/INAA
Ta	*<5	6	<1	<1	*<5	10	2	*RFA/INAA
Pb	11	35	14	1620	597	18	11	RFA
Th	*<5	34.4	1.5	6040	*172	29.5	13.8	*RFA/INAA
U	5.00	1.31	1.44	4.01	1.58	1.92	1.81	ICP-MS
Ca#	0.99	0.98	1.00	0.82	0.74	0.77	0.69	
Mg#	0.27	0.32	0.11	0.43	0.56	0.55	0.57	
(Na+K)/Al	1.5	8.8	3.8	0.85	0.86	1.1	1.2	
La/Ybn	64	91	78	360	21	58	46	
Y/Ho	26.1	33.6	43.9	38.5	27.7	28.3	32.0	

n.a.= nicht analysiert, &lt; = unter Nachweisgrenze

Tab. 4.4	Cerro Sapo										
	Sodalith-Ankerit-Baryt Gang						Karbonatitgänge				Methode
	Sodalith-Ankerit			Sodalith	Ferrokarb.						
Gew.%	AY11	AY12	AY24	AY25	I22	I23	I32	I52a	I52b	AY23	
SiO <sub>2</sub>	23.2	12.9	15.8	37.0	8.75	13.7	23.8	29.4	28.0	3.06	RFA
TiO <sub>2</sub>	<0.001	0.010	0.002	0.071	0.168	0.199	2.67	1.95	1.72	0.004	RFA
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10.4	11.5	10.9	31.6	2.63	4.04	6.91	6.58	7.74	0.93	RFA
ΣFe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11.7	12.7	14.0	0.28	15.0	13.7	8.73	11.0	10.5	19.2	RFA
MnO	0.92	1.00	1.12	0.02	3.02	2.53	0.29	0.31	0.25	1.86	RFA
MgO	3.43	4.07	4.00	0.07	6.71	7.49	11.8	13.3	10.3	9.39	RFA
CaO	12.9	15.9	16.5	0.33	24.8	21.3	12.6	10.9	11.5	25.2	RFA
Na <sub>2</sub> O	6.24	8.34	4.35	24.4	0.08	0.51	0.16	2.64	0.22	0.21	RFA
K <sub>2</sub> O	0.07	0.17	0.18	0.44	1.93	2.41	5.29	3.55	6.36	0.48	RFA
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.03	0.29	0.18	0.04	0.48	0.11	2.74	0.94	1.44	0.01	RFA
Cl	n.a.	n.a.	0.005	4.55	0.010	0.008	0.004	0.017	0.015	0.003	RFA
F	n.a.	n.a.	0.155	<0.05	0.085	0.055	0.600	0.017	0.015	0.150	Dest.
CO <sub>2</sub>	23.4	27.5	27.1	1.02*	32.5	31.1	23.3	17.4	20.6	33.0	Color. Titr.
SO <sub>3</sub>	0.46	0.56	1.18	0.56	2.38	0.85	0.32	0.27	0.34	5.44	RFA
Total	92.7	94.9	95.5	99.8	98.5	98.0	99.2	98.2	99.0	99.0	
Sc ppm	*23.6	*24.6	58	<2	48	36	35	25	27	35	*INAA/RFA
V	61	68	117	8	242	170	120	263	236	142	RFA
Cr	85	111	133	7	218	211	676	616	685	188	RFA
Co	15	12	9	<3	9	14	58	52	50	20	RFA
Ni	31	26	35	<3	42	36	344	395	424	56	RFA
Cu	156	94	688	35	19	27	48	64	47	<10	RFA
Zn	2707	882	6670	287	959	3856	246	104	131	2444	RFA
Ga	10	19	15	50	<3	6	6	13	23	<3	RFA
As	*<2	*<2	25	11	46	11	6	10	11	66	*INAA/RFA
Br	54	<1	<1	300	n.a.	n.a.	n.a.	<1	<1	<1	INAA
Rb	*<20	*<20	<2	6	50	76	138	167	216	9	*INAA/RFA
Sr	*14430	*12220	18710	812	4871	6021	1902	1196	1291	3779	*ICP/RFA
Y	*176	*204	315	19	131	90	26	46	44	74	*ICP/RFA
Zr	*1.4	*1.1	462	<3	267	186	25	187	74	188	*ICP-MS/RFA
Nb	10	14	4	5	52	43	270	129	259	3	RFA
Mo	*<5	*<5	<2	5	59	10	7	<2	<2	57	*INAA/RFA
Sn	26	17	41	<2	12	2	3	7	11	<2	RFA
Cs	*17.3	*<0.5	10	<5	9	6	6	14	<5	8	*INAA/RFA
Ba	19450	10720	3890	4426	11391	3431	5172	2193	1004	3149	RFA
La	519	487	711	33.2	450	436	*138	101	87.7	*756	ICP-MS/ *RFA
Ce	1150	1050	1530	73.5	1410	1248	*273	290	152	*749	
Pr	153	142	196	9.02	186	165	n.a.	45.0	17.4	n.a.	
Nd	638	603	719	34.8	715	652	n.a.	169	63.4	n.a.	
Sm	167	170	191	7.59	178	195	n.a.	24.0	19.7	n.a.	
Eu	55.2	59.8	67.9	gestört	52.2	60.3	n.a.	5.54	6.18	n.a.	
Gd	166	177	206	5.88	139	148	n.a.	13.3	16.1	n.a.	
Tb	20.0	22.2	27.2	0.64	13.4	12.1	n.a.	1.51	1.65	n.a.	
Dy	83.3	101	119	2.16	45.7	37.0	n.a.	7.57	7.30	n.a.	
Ho	9.40	11.2	14.4	0.21	5.15	3.57	n.a.	1.42	1.23	n.a.	
Er	12.3	14.8	21.6	0.24	9.72	4.79	n.a.	3.99	3.52	n.a.	
Tm	0.70	0.90	1.80	0.03	0.86	0.38	n.a.	0.60	0.54	n.a.	
Yb	2.10	2.40	9.30	0.11	5.01	1.89	n.a.	4.01	3.71	n.a.	
Lu	0.20	0.30	1.20	gestört	0.71	0.38	n.a.	0.62	0.55	n.a.	
Hf	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	*<5	*<5	*<5	<0.5	<0.5	<0.5	INAA/*RFA
Ta	*<1	*<1	*<1	<5	8	<5	<5	5	6	<5	*INAA/RFA
Pb	26	71	2645	58	560	350	<4	<4	<4	382	RFA
Th	*1440	*1380	2033	96	405	580	37	49	58	267	*INAA/RFA
U	*0.8	*0.9	*0.6	<3	3	<3	4	3	<3	<3	*ICP-MS/RFA
Ca#	0.82	0.82	0.83	0.85	0.81	0.77	0.56	0.44	0.56	0.76	
Mg#	0.34	0.36	0.34	0.31	0.44	0.49	0.71	0.68	0.64	0.47	
(Na+K)/Al	1.0	1.2	0.67	1.3	0.84	0.85	0.88	1.3	1.1	0.93	
La/Ybn	167	137	51.6	300	90	230		17.0	16.0	165	
Y/Ho	18.7	18.2	21.9		25.4	25.2		32.4			

n.a.= nicht analysiert, &lt; = unter Nachweisgrenze

Tab. 4.5	Cerro San Cristóbal Komplex						Quena- mari	Methode
	Nephelin-syenitischer Intrusivstock					Sövit		
	I34	I35	I124	I126	I127	I127b	I46	
Gew. %	Hornblende-Syenit		Foyait		Neph-Sy.	Karb.	Theralith	
SiO <sub>2</sub>	55.6	57.9	60.4	56.2	53.5	1.36	44.4	RFA
TiO <sub>2</sub>	0.85	0.64	0.47	0.18	0.96	0.02	2.56	RFA
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18.8	19.2	19.4	21.3	18.0	0.33	16.4	RFA
ΣFe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.37	5.07	3.49	2.45	6.21	3.75	10.3	RFA
MnO	0.17	0.14	0.09	0.11	0.16	0.77	0.17	RFA
MgO	2.03	1.06	0.41	0.14	2.18	0.48	4.11	RFA
CaO	3.70	2.69	2.21	0.97	3.98	49.1	7.81	RFA
Na <sub>2</sub> O	6.22	5.52	6.16	8.96	6.56	0.07	4.69	RFA
K <sub>2</sub> O	4.25	5.65	5.89	6.24	4.42	0.19	3.14	RFA
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.27	0.20	0.14	0.06	0.32	0.10	0.92	RFA
Cl	0.104	0.027	n.a.	n.a.	n.a.	0.016	0.016	RFA
F	0.020	0.130	n.a.	n.a.	n.a.	0.083	0.104	RFA
LOI	1.21	1.47	1.57	1.84	1.92	*41.1	4.77	
Total	99.6	99.7	100.3	98.4	98.1	97.4	99.6	
Sc ppm	6	4	*1.2	*0.3	*6.4	8	10	RFA/*INAA
V	57	22	14	<5	68	18	193	RFA
Cr	63	24	6	<2	54	10	30	RFA
Co	18	6	4	1	13	7	44	RFA
Ni	29	7	2	2	29	4	22	RFA
Cu	22	<10	5	2	15	2	22	RFA
Zn	130	121	131	206	124	154	106	RFA
Ga	25	25	21	32	25	4	19	RFA
Br	n.a.	n.a.	4	27	11	<1	n.a.	INAA
Rb	200	197	196	301	163	17	113	RFA
Sr	582	694	803	181	856	14660	866	RFA
Y	27	19	13	12	26	69	26	RFA
Zr	514	317	248	297	358	317	249	RFA
Nb	139	144	59	55	136	777	121	RFA
Mo	5	<2	*8	*<5	*<5	7	14	RFA/*INAA
Cs	10	9	*10.7	*12.9	*5.3	14	<2	RFA/*INAA
Ba	732	729	1314	214	1019	1620	1115	RFA
La	61.7	*69	21.5	25.7	77.7	819	62.4	ICP-MS/ *RFA
Ce	124	*123	33.3	35.8	128	1554	118	
Pr	10.5	n.a.	3.14	2.97	12.8	163	13.1	
Nd	33.3	n.a.	9.41	7.96	40.0	539	49.7	
Sm	5.41	n.a.	1.42	1.11	6.17	65.6	8.91	
Eu	1.18	n.a.	0.96	0.34	1.72	15.9	2.62	
Gd	4.65	n.a.	1.19	0.87	5.18	31.3	7.88	
Tb	0.73	n.a.	0.17	0.14	0.73	2.77	1.05	
Dy	4.32	n.a.	1.01	0.86	4.27	11.5	5.59	
Ho	0.83	n.a.	0.20	0.17	0.81	1.90	1.00	
Er	2.59	n.a.	0.63	0.52	2.23	5.17	2.77	
Tm	0.40	n.a.	0.10	0.08	0.32	0.78	0.38	
Yb	2.73	n.a.	0.69	0.61	2.13	5.38	2.25	
Lu	0.43	n.a.	0.11	0.10	0.33	0.81	0.35	
Hf	7	11	*3.8	*4.7	*7	*<0.5	<5	RFA/*INAA
Ta	9	11	4	4	7	<1	9	RFA
W	8	9	6	8	4	<5	9	RFA
Pb	15	24	64	117	29	48	<4	RFA
Th	27	18	*21.3	*27.0	*18.4	*26.4	5	RFA/*INAA
U	9	10	*5.9	*7.4	*4.8	*6.3	7	RFA/*INAA
(Na+K)/Al	0.79	0.79	0.85	1.01	0.85	0.52	0.68	
K <sub>2</sub> O/Na <sub>2</sub> O	0.68	1.02	0.96	0.70	0.67	2.71	0.67	
La/Ybn	15.1		21.0	28.4	24.6	103	18.8	
Zr/Hf	73.4	28.0	65.3	63.2	51.1			
Y/Ho	32.5		65.0	70.6	32.1	36.3	26.0	

n.a.= nicht analysiert, &lt; = unter Nachweisgrenze

Tab. 4.6	Chiaracke										Methode
	Karbonatit								Phlog.-Brek.		
Gew%	I74	I78	I77	I79	I80	I81	I82	I83	AY80	AY77	
SiO <sub>2</sub>	2.27	0.14	0.21	0.70	0.71	<0.1	<0.1	0.54	26.4	26.4	RFA
TiO <sub>2</sub>	0.006	0.004	<0.001	0.007	0.007	0.017	0.003	0.035	3.14	1.91	RFA
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.14	<0.05	0.09	<0.05	0.47	0.06	<0.05	<0.05	7.69	8.36	RFA
ΣFe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9.87	8.75	9.24	24.1	12.4	6.04	9.31	42.8	10.5	13.0	RFA
MnO	2.20	1.60	1.66	2.94	1.61	1.05	2.17	4.52	0.32	0.91	RFA
MgO	23.6	17.0	18.1	20.6	16.6	17.3	14.8	5.87	14.8	7.30	RFA
CaO	17.1	27.3	26.0	4.96	19.1	28.7	28.8	10.9	10.3	18.3	RFA
Na <sub>2</sub> O	0.06	0.02	0.04	0.08	0.10	<0.01	0.03	0.16	1.61	1.38	RFA
K <sub>2</sub> O	0.16	0.03	<0.01	0.03	0.08	0.01	0.01	0.04	5.13	4.05	RFA
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.431	0.012	0.010	1.03	2.81	0.757	0.079	0.904	0.740	2.24	RFA
Cl	0.013	0.018	n.a.	0.014	0.016	0.032	0.016	0.014	n.a.	0.006	RFA
F	1.330	0.113	n.a.	0.267	0.721	0.189	0.505	0.259	n.a.	0.997	Dest.
CO <sub>2</sub>	40.9	44.1	43.2	37.8	36.8	44.7	43.5	19.2	17.3	13.8	Color. Titr.
SO <sub>3</sub>	0.47	0.05	0.06	2.52	2.95	0.07	0.51	2.67	0.16	0.40	RFA
Total	98.5	99.1	98.6	95.0	94.4	98.9	99.7	87.9	98.0	99.1	
Sc ppm	33.9	30.8	26.4	7.1	31.5	14.0	9.6	22.6	23.4	9.0	INAA
V	195	84	58	38	96	104	21	33	138	199	ICP
Cr	4	13	18	5	43	<2	<2	14	808	64	INAA
Co	5	3	<2	3	6	2	2	15	38	58	INAA
Ni	2	4	7	8	21	4	2	2	226	104	INAA
Cu	3	2	<1	2	2	2	2	2	6	68	ICP
Zn	1311	161	142	365	99	94	289	2620	725	1241	RFA
Ga	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	14	10	RFA
As	5	6	<2	24	<2	<2	<2	<2	3	30	INAA
Rb	55	2	9	5	<2	<2	4	4	224	192	RFA
Sr	6300	824	790	1770	1940	665	965	11690	2236	1756	ICP
Y	92	87	97	79	257	109	117	94	42	289	ICP
Zr	56	27	8	52	63	26	27	240	285	365	RFA
Nb	144	8	3	14	168	40	86	596	174	510	RFA
Mo	5	<5	<5	46	14	14	<5	49	<5	<5	INAA
Sn	<5	<5	11	11	7	9	<5	22	11	<5	RFA
Cs	20	<5	16	<5	<5	36	<5	<5	17	26	RFA
Ba	2560	156	75	50950	65260	616	10210	104100	3514	3681	RFA
La	1727	1451	*1760	1138	2119	3790	30.0	646	°115	*584	ICP-MS/ *INAA/ °RFA
Ce	3516	2581	*2480	2673	3469	6560	116	2064	°243	*1168	
Pr	397	257	n.a.	327	352	695	17.4	338	n.a.	n.a.	
Nd	1371	852	*807	1075	1190	2140	66.8	1084	n.a.	*120	
Sm	182	102	*109	129	176	252	15.5	105	n.a.	*18.5	
Eu	44.6	24.0	*27.5	32.1	49.7	52.8	3.69	27.6	n.a.	*5.9	
Gd	95.1	53.1	n.a.	68.2	114	162	15.8	54.0	n.a.	n.a.	
Tb	8.68	4.98	n.a.	6.81	11.7	10.1	2.82	5.70	n.a.	n.a.	
Dy	28.3	18.0	n.a.	23.0	47.0	37.7	16.9	19.9	n.a.	n.a.	
Ho	3.25	2.23	n.a.	2.68	5.90	4.10	3.18	2.31	n.a.	n.a.	
Er	5.10	3.54	n.a.	3.96	8.82	7.7	8.22	3.69	n.a.	n.a.	
Tm	0.48	0.31	n.a.	0.38	0.74	0.70	1.05	-	n.a.	n.a.	
Yb	2.61	1.80	1.90	1.95	4.10	2.5	5.61	2.35	n.a.	*4.7	
Lu	0.55	0.38	0.29	0.69	-	0.40	0.69	-	n.a.	*0.6	
Hf	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	*6.8	<5	RFA/*INAA
Ta	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	13	11	INAA
Pb	18	18	5	10	7	34	7	111	129	394	RFA
Th	240	277	267	405	817	600	30	323	46	376	RFA
U	3.52	0.04	b.d.	0.12	0.41	0.55	0.16	0.01	*3.1	*13	ICP-MS/*RFA
Ca#	0.46	0.66	0.63	0.22	0.58	0.66	0.70	0.69	0.45	0.75	
Mg#	0.81	0.78	0.78	0.60	0.70	0.84	0.74	0.20	0.72	0.50	
(La/Yb)n	450	544	625	394	350	600	3.5	175	165		
Y/Ho	28.3	39.0		29.5	43.6	26.6	36.8	40.7			

n.a.= nicht analysiert, &lt; = unter Nachweisgrenze

Tab. 4.7	Laguna Khoallaqui											Methode
	1. Melilith-nephelinitische Brekzie									Karbonatit		
Gew. %	I6a-M-1	I6c-M-1	I6e-M-1	I6g-M-1	I6h-M-1	I6i-M-1	I 101 a	I101b	I 101 c	I3	I5	
SiO <sub>2</sub>	35.7	38.5	42.9	37.1	34.3	42.6	30.8	29.9	39.7	0.85	18.9	RFA
TiO <sub>2</sub>	2.03	1.60	1.49	2.34	1.94	1.68	1.84	1.69	1.83	0.02	0.37	RFA
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9.31	11.4	12.6	10.9	8.89	12.9	7.42	7.52	11.0	0.40	5.55	RFA
ΣFe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9.33	8.83	8.97	9.48	9.04	8.78	9.90	11.4	9.65	6.21	4.75	RFA
MnO	0.28	0.47	0.35	0.24	0.32	0.22	0.26	0.79	0.41	0.35	0.17	RFA
MgO	13.7	9.69	8.95	10.6	13.2	9.69	13.5	13.9	11.2	17.4	12.4	RFA
CaO	10.6	10.8	9.21	12.9	10.3	8.47	10.1	11.6	10.1	28.7	20.9	RFA
Na <sub>2</sub> O	3.90	3.78	6.35	4.65	3.28	5.99	2.69	1.90	3.32	0.06	3.15	RFA
K <sub>2</sub> O	2.98	3.23	2.34	2.54	3.77	3.38	3.02	4.53	3.55	0.17	0.11	RFA
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.67	0.68	0.26	0.74	0.67	0.60	1.13	0.31	1.08	0.07	0.26	RFA
Cl	0.195	0.117	0.671	0.440	0.107	0.607	n.a.	n.a.	n.a.	0.015	0.007	RFA
F	0.384	0.413	0.182	0.315	0.696	0.158	1.07	0.817	0.466	0.022	0.021	RFA
CO <sub>2</sub>	8.19	8.55	3.82	5.39	11.3	2.47	18.4	14.6	6.05	45.5	32.7	Color. Titr.
H <sub>2</sub> O	1.84	0.97	0.51	1.29	1.45	0.72	0.42	0.35	1.39	0.18	0.24	
Total	99.1	99.0	98.6	98.9	99.2	98.3	100.5	99.3	99.7	99.9	99.6	
Sc ppm	25	19	21	29	23	23	*37.0	*25.4	*23.0	23	66	RFA/*INAA
V	202	164	195	231	190	199	377	216	221	347	521	RFA
Cr	936	596	504	770	897	641	678	1060	792	<3	54	RFA
Co	58	43	47	47	54	42	58	49	49	<3	12	RFA
Ni	411	288	270	259	404	277	386	402	293	7	21	RFA
Cu	60	35	127	116	55	56	40	9	39	20	<10	RFA
Zn	181	666	251	135	213	145	268	327	335	121	109	RFA
Ga	11	13	18	14	14	16	14	10	12	<3	3	RFA
As	21	64	21	18	81	49	*16	*351	*61	2	3	RFA/INAA
Rb	206	220	158	140	238	165	198	226	190	38	15	RFA
Sr	1487	1586	992	1986	1769	1546	970	1077	1640	787	1166	RFA
Y	50	55	44	51	63	53	48	73	47	19	49	RFA
Zr	180	215	196	222	163	204	119	178	202	7	80	RFA
Nb	128	171	186	122	160	91	199	160	153	4	66	RFA
Mo	21	27	27	38	25	52	*10	*<5	*<5	<2	10	RFA/*INAA
Sn	12	2	<2	7	9	92	5	<2	12	<2	<2	RFA
Sb	10	25	9	10	12	14	*21.2	*48.0	*12.9	9	11	RFA/*INAA
Cs	15.9	24.8	12.6	10.5	17.5	12.0	13.5	21.3	23.0	*<5	*<5	ICP-MS/*RFA
Ba	2101	1447	993	2130	2879	1886	1928	2410	2040	203	113	RFA
La	205	222	146	104	157	153	9.95	267	145	53.1	45.1	ICP-MS
Ce	400	360	252	195	259	238	26.6	420	240	93.2	91.9	
Pr	44.9	36.1	27.1	18.4	26.9	24.1	2.73	41.8	24.4	9.64	11.6	
Nd	138	111	86.8	61.0	85.4	77.6	11.1	125	79.5	31.0	49.2	
Sm	18.3	16.7	14.0	10.6	14.0	12.4	3.69	18.1	12.7	9.28	17.4	
Eu	4.92	4.86	3.95	3.32	4.07	3.53	1.64	5.38	3.68	2.66	5.50	
Gd	13.1	13.4	10.9	9.66	11.6	11.0	5.69	14.6	10.3	6.68	15.2	
Tb	1.68	1.81	1.50	1.33	1.65	1.54	1.00	2.09	1.38	0.78	1.83	
Dy	9.02	9.80	8.34	7.46	9.48	8.69	5.76	11.5	7.50	4.04	9.14	
Ho	1.63	1.71	1.54	1.38	1.88	1.64	1.07	2.14	1.43	0.83	1.65	
Er	4.31	4.64	4.20	3.97	5.37	4.48	2.89	5.88	3.74	2.67	4.92	
Tm	0.61	0.63	0.64	0.53	0.78	0.62	0.42	0.83	0.55	0.44	0.71	
Yb	3.59	3.93	4.31	2.96	4.68	3.58	2.82	5.04	3.43	3.07	4.66	
Lu	0.48	0.54	0.69	0.40	0.63	0.46	0.44	0.72	0.49	0.46	0.72	
Hf	4.20	3.79	4.97	4.95	4.68	4.63	4.22	3.70	4.25	*<5	*<5	ICP-MS/*RFA
Pb	20.4	111	44.6	31.6	26.1	35.8	43.5	50.0	174	*<4	*7	ICP-MS/*RFA
Th	35.2	51.5	22.7	2.81	15.6	7.83	3.50	51.3	23.2	*27	*43	ICP-MS/*RFA
U	1.56	2.08	1.12	2.87	2.26	3.07	0.70	3.30	2.02	*<3	*8	ICP-MS/*RFA
(Na+K)/Al	1.09	0.91	1.00	0.96	1.18	1.06	1.15	1.30	0.93	0.88	0.83	
Mg#	0.72	0.66	0.64	0.67	0.72	0.66	0.71	0.69	0.67	0.83	0.82	
La/Ybn	38.6	38.1	22.9	23.8	22.7	28.8	2.4	35.8	28.5	11.7	6.5	
Zr/Hf	42.9	56.7	39.4	44.8	34.8	44.1	28.1	48.1	47.5			
Y/Ho	30.6	32.2	28.6	36.9	33.5	32.3	44.9	33.6	32.9	22.9	29.7	

n.a.= nicht analysiert, &lt; = unter Nachweisgrenze

Tab. 4.7	2. Laguna Brekzie				Cerro Cusceno Brekzie			Independencia		Methode
	Melilithit		Karb.	Teph.-ph	Melilith-Neph.		Tephrit	Kimberlit		
	I 70e	199	I70a	I71	I130	I132	I129	I1	AY22	
Gew. %										
SiO <sub>2</sub>	36.6	38.2	4.98	53.0	40.4	40.8	46.5	29.8	24.3	RFA
TiO <sub>2</sub>	2.00	2.00	1.38	0.86	1.77	1.82	1.21	2.17	2.21	RFA
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9.20	10.2	1.37	15.5	12.5	12.3	15.8	3.40	3.47	RFA
ΣFe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10.2	9.80	19.3	4.81	8.60	8.73	7.80	10.6	10.5	RFA
MnO	0.28	0.31	0.99	0.14	0.31	0.33	0.20	0.13	0.18	RFA
MgO	13.8	12.3	7.25	3.51	8.40	7.54	5.29	22.2	21.2	RFA
CaO	13.4	13.5	25.2	6.11	9.85	8.20	6.27	10.0	12.5	RFA
Na <sub>2</sub> O	4.30	4.00	0.15	5.99	5.48	4.27	6.08	0.09	0.03	RFA
K <sub>2</sub> O	1.89	1.44	0.89	5.91	3.46	3.01	5.08	0.02	0.03	RFA
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1.20	1.36	0.07	0.40	0.90	0.87	0.31	0.48	0.67	RFA
Cl	n.a.	n.a.	0.014	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	1.47	0.004	RFA
F	0.249	n.a.	0.118	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	0.079	0.157	Dest.
CO <sub>2</sub>	4.11	4.22	35.7	n.a.	7.14	10.7	n.a.	15.7	n.a.	Color. Titr.
H <sub>2</sub> O	2.30	1.47	0.45	2.38	1.02	1.21	5.19	3.35	*23.8	*LOI
Total	99.5	98.8	97.9	98.6	99.8	99.7	99.7	99.5	99.3	
Sc ppm	16.5	24.4	40.4	9.3	19.6	22.3	10.6	*16	*17	INAA/*RFA
V	251	236	369	109	188	199	162	166	189	RFA
Cr	590	771	197	164	422	479	315	1481	1371	RFA
Co	36	52	29	16	41	43	24	79	73	RFA
Ni	301	259	103	68	194	196	118	1058	780	RFA
Cu	43	52	>10	9	44	49	27	43	<10	RFA
Zn	150	191	656	113	168	201	107	78	78	RFA
Ga	12	14	<3	18	13	16	25	11	8	RFA
As	13	6	*15	12	27	6	8	*<2	*8	INAA/*RFA
Rb	121	131	24	296	184	160	180	22	5	RFA
Sr	1492	1042	1304	1691	2173	2081	1476	373	754	RFA
Y	35	40	165	28	60	53	26	14	15	RFA
Zr	193	180	48	254	191	192	290	121	179	RFA
Nb	139	145	1552	151	155	140	223	95	90	RFA
Mo	<5	5	*<2	<5	17	<5	<5	*9	*7	INAA/*RFA
Sn	<5	<5	18	10	<5	6	<5	<5	7	RFA
Sb	1.6	1.8	*<5	0.4	4.9	7.4	0.9	*<5	*<5	INAA/*RFA
Cs	6.0	5.6	*<5	13.7	15.8	12.6	10.2	*<5	*14	ICP-MS/*RFA
Ba	1623	1374	12562	954	1256	988	1341	310	542	RFA
La	176	47.6	615	114	223	181	86.9	98.3	*87.3	ICP-MS/ *INAA
Ce	289	97.3	1181	164	345	301	140	162	*174	
Pr	29.5	9.54	138	15.0	34.6	31.3	13.8	19.7	*20.8	
Nd	95.0	33.1	570	45.4	108	100	43.4	77.9	*72.9	
Sm	13.3	5.91	585	6.80	16.0	15.0	6.60	13.1	*12.1	
Eu	3.77	1.89	241	1.89	4.43	4.34	1.97	3.52	*3.52	
Gd	9.85	5.38	571	5.59	12.5	12.3	5.62	9.66	*9.80	
Tb	1.23	0.72	32.4	0.83	1.70	1.65	0.74	1.08	*0.90	
Dy	6.37	3.86	64.9	4.55	9.45	8.88	4.13	4.56	*3.71	
Ho	1.13	0.70	4.86	0.84	1.81	1.67	0.77	0.64	*0.54	
Er	2.92	1.92	5.95	2.42	5.05	4.49	2.08	1.43	*0.93	
Tm	0.40	0.26	0.59	0.37	0.73	0.63	0.29	0.15	*b.d.	
Yb	2.48	1.72	2.72	2.52	4.61	4.13	1.99	0.76	*0.51	
Lu	0.38	0.26	b.d.	0.37	0.66	0.61	0.29	0.10	*b.d.	
Hf	4.21	5.07	<0.5	4.67	4.50	3.91	5.09	2.50	*3.0	ICP-MS/*INAA
Pb	12.6	42.6	*34	37.3	32.9	48.4	7.0	4.20	4.01	ICP-MS/*RFA
Th	22.0	18.4	*1612	23.4	43.8	32.9	21.2	*12	*12	ICP-MS/*RFA
U	2.40	2.30	*8	10.2	3.87	2.37	6.55	6	*2	ICP-MS/*RFA
(Na+K)/Al	0.98	0.77	1.17	1.14	1.05	0.87	1.05	0.05	0.03	
Mg#	0.71	0.69	0.40	0.57	0.64	0.61	0.55	0.79	0.78	
La/Ybn	47.9	19.4	152					87.2	118	
Zr/Hf	45.8	35.5		54.4	42.4	49.1	57.0	48.4	59.7	
Y/Ho	31.0	57.1	34.0	33.3	33.1	31.7	33.8	21.9	27.8	

n.a.= nicht analysiert, &lt; = unter Nachweisgrenze

Tab. 4.8 (a)	Mafische bis ultramafische Ganggesteine der Ayopaya Provinz												Methode
	Alk.-Lam- prophy	Alk.-Lam- prophy	Nephe- linit	Alk.-Lam- prophy	Nephe- linit	Nephe- linit	Nephe- linit	Nephe- linit	Melili- thit	Alkali- Basalt	Basanit	Tephrit	
Gew. %	I 2	I 8	I10	I 11b	I36	I47	I55	I58	I59	I69	I89	I94	
SiO <sub>2</sub>	43.6	41.0	40.0	40.8	41.0	39.3	45.7	42.2	34.5	45.8	43.5	45.9	RFA
TiO <sub>2</sub>	2.26	1.94	2.51	2.54	2.42	2.08	2.36	1.64	2.15	2.14	2.17	1.11	RFA
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14.9	12.9	13.6	16.9	12.6	11.6	13.4	11.0	10.0	14.5	13.8	13.4	RFA
ΣFe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9.88	10.9	11.0	11.4	11.7	10.3	11.3	7.66	11.1	11.9	9.70	7.23	RFA
MnO	0.18	0.14	0.19	0.17	0.17	0.26	0.21	0.25	0.25	0.17	0.16	0.17	RFA
MgO	6.35	6.73	8.26	4.44	9.46	9.74	11.9	6.25	11.4	6.98	8.56	7.21	RFA
CaO	8.37	8.13	11.3	10.3	10.7	11.2	12.0	14.9	17.5	9.11	9.30	5.96	RFA
Na <sub>2</sub> O	5.37	2.15	2.91	4.50	2.74	2.95	2.98	6.83	2.93	3.33	4.03	3.42	RFA
K <sub>2</sub> O	0.10	0.78	1.75	0.46	2.11	1.11	3.65	1.30	3.17	1.15	0.69	3.69	RFA
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.56	0.48	0.98	0.86	0.91	0.88	0.64	0.38	1.73	0.93	1.07	0.39	RFA
Cl	0.009	0.005	0.009	0.012	0.009	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	RFA
F	0.100	0.070	0.089	0.090	0.066	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	Dest.
CO <sub>2</sub>	n.a.	n.a.	3.22	n.a.	3.02	6.89	2.35	n.a.	n.a.	3.64	1.53	8.44	Color. Titr.
H <sub>2</sub> O	*7.78	*14.13	3.36	*6.89	2.43	2.22	2.47	*6.76	*5.19	0.74	4.27	*1.58	*LOI
Total	99.6	99.7	99.2	99.6	99.3	98.5	98.2	99.1	99.9	100.4	98.8	98.5	
Sc ppm	*23	*22	*21	*14	*21	26.0	29.5	17.3	24.2	15.5	16.7	13.2	*RFA/INAA
V	*189	*191	*230	*227	*206	214	268	209	212	214	190	120	*RFA/ICP
Cr	*190	*156	*192	*29	*310	454	786	212	398	147	209	557	*RFA/INAA
Co	*34	*37	*46	*42	*56	50	55	28	51	30	41	32	*RFA/INAA
Ni	*86	*81	*121	*38	*150	177	219	108	192	74	131	271	*RFA/ICP
Cu	*<10	*65	*44	*46	*35	48	57	34	53	18	24	30	*RFA/ICP
Zn	*164	*58	*102	*97	*99	93	108	96	127	118	112	215	*RFA/ICP
Ga	18	13	18	22	18	11	16	13	14	13	19	19	RFA
As	*4	*<2	*2	*<2	*3	<2	40	2	3	2	4	8	*RFA/INAA
Rb	23	85	99	79	93	51	141	51	83	133	51	142	RFA
Sr	521	184	1078	935	819	864	1432	1483	2238	647	872	763	RFA
Y	26	17	23	19	24	26	43	36	41	29	25	26	RFA
Zr	296	111	221	184	210	155	212	157	169	167	168	251	RFA
Nb	151	62	112	118	104	100	95	296	232	67	104	121	RFA
Mo	10	6	13	12	4	<5	27	<5	<5	<5	<5	<5	RFA
Sn	3	<5	<5	<5	4	<5	<5	10	<5	7	<5	<5	RFA
Sb	*6	*11	*<5	*<5	*<5	1.0	5.0	0.3	0.7	0.5	1.5	5.6	*RFA/INAA
Cs	*<5	*<5	*18	*<5	*10	17.7	12.9	3.3	3.2	2.6	82.3	5.7	*RFA/INAA
Ba	1022	240	980	336	666	1047	1959	619	1045	1442	914	1496	RFA
La	°78	31.5	61.2	°64	49.3	51.4	152	105	158	38.6	51.3	58.8	ICP-MS/ *INAA/ °RFA
Ce	°146	59	114	°113	90.7	92.7	217	209	260	73.1	94.8	115	
Pr	n.a.	6.78	13.1	n.a.	10.5	10.8	21.5	24.1	28.2	8.76	11.1	13.1	
Nd	n.a.	26.6	50.0	n.a.	41.3	40.1	69.5	82.0	94.6	32.6	10.9	44.5	
Sm	n.a.	5.27	9.23	n.a.	7.91	7.44	11.3	13.5	15.2	6.39	7.85	7.64	
Eu	n.a.	1.59	2.78	n.a.	2.48	2.43	3.21	3.99	4.54	2.00	2.49	2.00	
Gd	n.a.	4.98	8.05	n.a.	7.12	6.79	9.29	10.7	11.9	6.14	6.95	6.12	
Tb	n.a.	0.71	1.06	n.a.	0.94	0.92	1.27	1.45	1.56	0.86	0.92	0.83	
Dy	n.a.	3.83	5.42	n.a.	4.81	4.90	6.73	7.54	7.86	4.79	4.83	4.40	
Ho	n.a.	0.68	0.95	n.a.	0.82	0.92	1.25	1.31	1.37	0.89	0.84	0.80	
Er	n.a.	1.85	2.55	n.a.	2.09	2.34	3.37	3.41	3.47	2.32	2.12	2.18	
Tm	n.a.	0.23	0.32	n.a.	0.25	0.32	0.45	0.48	0.45	0.31	0.30	0.31	
Yb	n.a.	1.51	1.98	n.a.	1.51	2.02	2.61	3.20	2.61	1.99	1.72	1.97	
Lu	n.a.	0.22	0.31	n.a.	0.23	0.29	0.36	0.50	0.37	0.30	0.25	0.30	
Hf	*<5	*<5	*<5	*<5	*9	4.4	5.6	3.9	3.8	3.0	3.4	5.7	INAA/*RFA
Ta	*<5	*5	*<5	*6	*<5	5	6	5	6	2	5	5	*RFA/INAA
Pb	*8	*<4	*<4	*<4	*<4	10.3	57.0	6.59	7.62	7.37	5.52	62.5	ICP-MS/*RFA
Th	*13	*13	*<5	*<5	*<5	7.76	15.9	8.58	14.9	6.12	8.45	13.4	ICP-MS/*RFA
U	*5	*6	*8	*5	*4	1.80	2.77	1.75	3.66	1.34	2.07	3.62	ICP-MS/*RFA
(Na+K)/Al	0.51	0.33	0.50	0.42	0.57	0.51	0.74	1.06	0.91	0.45	0.49	0.79	
Mg#	0.53	0.52	0.57	0.41	0.59	0.63	0.65	0.59	0.65	0.51	0.61	0.64	
(La/Yb) <sub>n</sub>		14.1	20.8		22.0	17.2	38.8	22.1	40.9	13.1	20.2	20.2	
Zr/Hf					23.3	35.2	37.8	40.3	44.5	55.7	49.4	44.0	
Y/Ho		25.0	24.2		29.3	28.3	34.4	27.5	29.9	32.6	29.8	32.5	

n.a.= nicht analysiert, &lt; = unter Nachweisgrenze

Tab. 4.8 (b)	Mafische bis ultramafische Ganggesteine der Ayopaya Provinz												Methode
	Nephe- linit	Alnöt.- Melilith.	Alnöt.- Melilith.	Nephe- linit	Nephe- linit	Nephe- linit	Basanit	Olivin- Melilith.	Phono- lith	Nephe- linit	Tephri- Phonol.	Melili- thit	
Gew. %	I105	I111b	I112	I113	I115	I117	I116	I119	I120	I133	I134b	I136	
SiO <sub>2</sub>	38.7	33.5	31.9	48.1	43.4	47.8	44.5	32.5	53.6	37.9	43.5	37.6	RFA
TiO <sub>2</sub>	2.42	1.96	2.37	1.42	1.55	1.36	2.01	2.79	0.51	2.85	2.28	2.31	RFA
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12.4	8.52	8.40	16.5	15.2	16.1	13.1	9.50	18.1	12.1	15.6	11.7	RFA
ΣFe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10.7	12.6	10.7	8.05	7.86	7.49	10.8	12.8	6.36	11.21	10.5	10.2	RFA
MnO	0.17	0.50	0.23	0.15	0.21	0.21	0.16	0.24	0.26	0.19	0.16	0.19	RFA
MgO	10.8	12.3	12.9	4.57	4.61	4.49	9.45	14.0	0.38	8.95	4.94	9.14	RFA
CaO	11.3	16.8	17.8	5.55	7.62	5.27	10.1	15.9	1.81	12.2	7.60	12.0	RFA
Na <sub>2</sub> O	2.75	1.57	2.99	4.29	4.70	4.55	2.67	3.43	9.67	3.13	4.64	2.75	RFA
K <sub>2</sub> O	1.16	3.22	1.90	5.01	3.78	4.70	2.10	1.63	6.78	0.70	1.73	1.52	RFA
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.95	0.27	0.79	0.34	0.62	0.35	0.58	0.39	0.13	2.02	0.90	0.87	RFA
Cl	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	RFA
F	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	Dest.
CO <sub>2</sub>	4.63	5.96	5.63	3.68	7.94	5.20	1.25	2.42	n.a.	n.a.	4.91	9.70	Color. Titr.
H <sub>2</sub> O	2.94	1.66	3.21	1.04	0.99	1.10	1.81	3.34	*2.07	*7.25	2.05	0.82	*LOI
Total	98.9	98.9	98.8	98.6	98.4	98.7	98.5	99.0	99.7	98.5	98.8	98.8	
Sc ppm	25.3	23.3	20.5	9.0	9.8	14.3	25.2	20.2	0.7	14.9	14.9	24.9	INAA
V	220	168	183	139	162	142	195	185	42	247	161	229	ICP
Cr	301	623	468	134	187	195	441	528	15	252	68	514	INAA
Co	47	56	57	18	15	24	49	62	5	50	35	45	INAA
Ni	200	267	273	89	95	84	157	287	13	113	39	133	ICP
Cu	58	17	45	29	31	32	31	9	2	39	30	41	ICP
Zn	93	286	162	122	281	234	106	126	183	110	87	73	ICP
Ga	10	10	12	26	20	21	12	12	38	n.a.	15	12	RFA
As	2	4	2	4	6	13	<2	<2	21	2	<2	<2	INAA
Rb	48	90	65	262	184	206	83	51	334	29	59	84	RFA
Sr	1074	2317	2781	1091	1078	1149	1004	2028	1508	599	890	854	RFA
Y	27	79	42	29	41	29	23	36	58	31	23	26	RFA
Zr	225	170	175	295	299	235	169	165	894	163	213	203	RFA
Nb	141	588	302	148	191	125	85	256	413	111	105	144	RFA
Mo	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	RFA
Sn	<5	<5	<5	<5	<5	<5	6	6	7	<5	<5	<5	RFA
Sb	0.5	0.8	0.2	2.7	9.3	12	0.8	0.2	0.2	0.4	0.4	<0.2	INAA
Cs	22.9	6.6	1.4	15.2	6.1	17.9	21.5	1.7	21.1	4.6	15.7	15.7	INAA
Ba	1048	2316	632	2040	1507	1683	800	537	1320	820	753	1058	RFA
La	*79.4	319	205	76.6	87.8	70.6	40.8	178	109	60.7	49.2	69.1	ICP-MS/ *INAA
Ce	*136	643	364	125	161	123	76.8	335	170	121	89.5	124	
Pr	n.a.	73.9	40.0	13.0	18.3	13.3	9.14	37.6	15.1	14.5	10.4	14.1	
Nd	*50.0	246	136	42.7	61.2	44.4	34.6	127	42.7	54.2	36.8	49.8	
Sm	*9.7	35.7	19.9	7.12	10.8	7.47	6.67	19.2	6.40	10.0	6.85	8.63	
Eu	*2.7	10.4	5.84	19.8	3.16	2.00	2.10	5.60	1.95	3.13	2.20	2.62	
Gd	n.a.	26.2	14.9	5.91	9.23	6.10	6.05	14.0	5.85	8.47	6.15	7.31	
Tb	*0.80	3.36	1.87	0.82	1.29	0.87	0.85	1.75	0.98	1.13	0.83	0.98	
Dy	n.a.	17.1	9.38	4.62	7.12	4.73	4.58	8.40	6.19	5.94	4.39	5.13	
Ho	n.a.	2.91	1.57	0.85	1.30	0.87	0.82	1.39	1.35	1.06	0.78	0.91	
Er	n.a.	7.12	3.63	2.41	3.54	2.35	2.05	3.13	4.14	2.65	2.08	2.38	
Tm	n.a.	0.88	0.42	0.34	0.51	0.32	0.28	0.37	0.65	0.34	0.28	0.32	
Yb	*2.30	4.85	2.18	2.06	3.17	2.09	1.66	2.00	4.30	2.08	1.78	1.90	
Lu	*0.35	0.65	0.28	0.31	0.48	0.34	1.66	0.27	0.60	0.30	0.27	0.28	
Hf	5.1	4.4	4.2	4.0	3.6	4.6	4.6	4.8	11.1	4.6	4.8	5.0	INAA
Ta	6	4	7	4	6	3	4	8	7	6	7	7	INAA
Pb	*6	4.12	6.56	21.8	105	87.6	4.10	4.26	41.8	7.84	4.99	13.5	ICP-MS/*RFA
Th	*10	36.0	11.5	14.8	20.7	13.9	6.29	13.9	56.7	6.18	8.20	9.26	ICP-MS/*RFA
U	*2	3.39	4.54	4.71	3.82	3.86	1.56	3.52	18.5	1.50	1.77	2.25	ICP-MS/*RFA
(Na+K)/Al	0.46	0.85	0.85	0.84	0.83	0.85	0.54	0.78	1.34	0.45	0.59	0.53	
Mg#	0.64	0.63	0.68	0.50	0.51	0.52	0.61	0.66	0.10	0.59	0.46	0.61	
(La/Yb) <sub>n</sub>	23.4	44.4	63.5	25.1	18.6	22.8	16.6	60.1	17.1	19.7	18.6	19.9	
Zr/Hf	44.1	38.6	40.0	43.8	83.1	51.1	36.7	34.4	80.5	35.4	44.4	40.6	
Y/Ho		27.1	26.8	34.1	31.5	33.3	28.0	25.9	43.0	29.2	29.5	28.6	

n.a.= nicht analysiert, &lt; = unter Nachweisgrenze



Tab. 4.8 (c)	Cerro Acutani Sills				Methode
	Syenit	Syenit	Tesche- nit	Tesche- nit	
Gew. %	I 91	I 104	I 92	I 107b	
SiO <sub>2</sub>	55.4	53.6	43.5	42.7	RFA
TiO <sub>2</sub>	0.88	1.05	2.24	2.34	RFA
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18.9	18.2	15.7	15.0	RFA
ΣFe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.49	6.24	10.7	9.60	RFA
MnO	0.12	0.32	0.17	0.17	RFA
MgO	2.15	1.10	6.51	6.96	RFA
CaO	1.62	3.24	8.75	9.34	RFA
Na <sub>2</sub> O	5.21	6.28	4.39	4.66	RFA
K <sub>2</sub> O	5.33	1.91	1.07	1.02	RFA
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.32	0.39	0.97	0.55	RFA
Cl	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	RFA
F	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	Dest.
CO <sub>2</sub>	n.a.	5.45	n.a.	n.a.	Color. Titr.
H <sub>2</sub> O	*2.32	1.11	*4.98	*4.38	*LOI
Total	98.7	98.9	99.0	96.7	
Sc ppm	6.3	3.7	15.2	18.4	INAA
V	61	23	223	222	ICP
Cr	68	<2	93	99	INAA
Co	14	5	38	41	NAA
Ni	38	2	112	123	ICP
Cu	18	30	57	66	ICP
Zn	295	74	119	120	ICP
Ga	24	28	21	20	RFA
As	3	<2	<2	<2	INAA
Rb	165	114	43	43	RFA
Sr	341	258	1254	1028	RFA
Y	20	29	25	25	RFA
Zr	351	364	124	185	RFA
Nb	116	187	113	109	RFA
Mo	<5	<5	<5	<5	RFA
Sn	6	<5	<5	10	RFA
Sb	21.1	2.8	0.7	0.4	INAA
Cs	4.4	<0.5	18.5	23.9	INAA
Ba	709	346	1032	1007	RFA
La	36.4	42.5	49.9	46.7	ICP-MS/ *INAA
Ce	59.5	76.6	87.9	84.1	
Pr	6.30	8.09	9.95	9.53	
Nd	20.1	25.7	35.5	34.7	
Sm	3.33	4.14	6.64	6.75	
Eu	0.95	1.10	2.20	2.25	
Gd	2.95	3.46	6.23	6.18	
Tb	0.44	0.48	0.86	0.86	
Dy	2.51	2.56	4.64	4.58	
Ho	0.48	0.47	0.85	0.84	
Er	1.37	1.24	2.18	2.18	
Tm	0.21	0.17	0.29	0.30	
Yb	1.43	1.09	1.81	1.79	
Lu	0.21	0.16	0.27	0.26	
Hf	7.0	7.8	4.2	4.6	INAA
Ta	7	8	6	6	INAA
Pb	21.2	19.1	6.24	4.35	ICP-MS
Th	16.4	10.2	8.3	10.0	ICP-MS
U	5.20	4.57	1.50	5.40	ICP-MS
(Na+K)/Al	0.83	0.65	0.50	0.54	
Mg#	0.37	0.24	0.52	0.56	
(La/Yb) <sub>n</sub>	17.2	26.3	18.6	17.7	
Zr/Hf	50.1	46.7	29.5	40.2	
Y/Ho	41.7	61.7	29.4	29.8	

n.a.= nicht analysiert, &lt; = unter Nachweisgrenze

---

---